T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇÖZÜCÜLERDE DAĞILABİLEN AĞIR METAL TEMELLİ NANOKRİSTALLER VE UYGULAMALARI

Ayşe BAŞKAYA

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

AĞUSTOS-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ÇÖZÜCÜLERDE DAĞILABİLEN AĞIR METAL TEMELLİ NANOKRİSTALLER VE UYGULAMALARI

Ayşe BAŞKAYA

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

2018, 57 Sayfa

Jüri
Danışman Prof.Dr. Gülşin ARSLAN
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Doç.Dr. Mustafa ÖZMEN

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile ağır metal temelli CdSe nanokristalleri sentezlenmiş ve kitosan katkılı mikrokapsüllerin hazırlanması ile yeni bir nanokompozit mikrokapsül adsorban maddenin sulardan Cr(VI) gideriminde kullanılması amaçlanmıştır. Sentezlenen CdSe nanokristallerinin geçirimli elektron mikroskobu tekniği (TEM) ve X ışınları saçılım (XRD) ölçümleri ile yapısal analizleri yapılmıştır. Mikrokapsüllere ait adsorpsiyon kapasiteleri, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, pH, zaman ve adsorban miktarının adsorpsiyona etkileri Batch metoduna göre Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması araştırılmıştır. Freundlich ve Langmuir sorpsiyon izotermleri kullanılarak denge sorpsiyon izoterm eğrileri çizilmiş ve Cr(VI) metal-sorpsiyonu bu izotermlerden hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: CdSe, Cr (VI) metal iyonu, nanopartikül, pH

ABSTRACT

MS THESIS

HEAVY METAL BASED NANOCRYSTALS AND THEIR APPLICATIONS DISPERSIBLE IN SOLVENTS

Ayşe BAŞKAYA

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof.Dr. Gülşin ARSLAN
2018, 57 Pages

Jury
Advisor Prof. Dr. Gülşin ARSLAN
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Assoc.Prof.Dr. Mustafa ÖZMEN

In this work, CdSe nanocrystals based on heavy metals are synthesized with organometallic precursors at high temperature and it is aimed to use a new nanocomposite microcapsule adsorbent material for Cr (VI) removal from water by preparation of chitosan-doped microcapsules. Structural analyzes of synthesized CdSe nanocrystals were performed by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) measurements. The adsorption capacities of the microcapsules, initial metal ion concentration, pH, time and adsorption effects of adsorbent amount were investigated in order to remove Cr (VI) ion from aqueous solutions according to the Batch method. In Cr (VI) metal-sorption processes, equilibrium sorption isotherm curves were drawn by using Freundlich and Langmuir sorption isotherms and the adsorption parameters were calculated from these isotherms.

Keywords: CdSe, Cr (VI) metal ion, nanoparticles, pH

ÖNSÖZ

Yüksek lisansım boyunca hiçbir zaman eksikliğini hissetmediğim, bilgi birikimini ve hayat tecrübesini hiçbir zaman benden esirgemeyen, maddi ve manevi bana her türlü konularda desteğini sağlayan danışmanım Prof.Dr. Gülşin ARSLAN'a en içten duygularımla teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmalarım da yardımlarını benden eksik etmeyen Arş.Gör.Dr. Canan BAŞLAK' a teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, bugünlere getiren, maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve daima yanımda olan bana göstermiş oldukları sabır ve destekten ötürü canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe BAŞKAYA
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Nanoteknoloji 3
1.1.1. Nanopartiküller 5
1.1.2. Nanopartiküllerin avantajları 5
1.1.3. Çözelti ortamında nanopartiküllerin oluşumu 7
1.1.4. Nanopartüküllerin önemi 8
1.2. Kuantum Nanokristallerin Sentez Yöntemi 10
1.2.1. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez 12
1.2.2. Misel metodu ile nanopartikül sentezi 12
1.2.3. Solvatermal ve hidrotermal metot ile sentez 14
1.2.4. İki fazlı reaksiyon ortamında sentez 14

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **16**

2.1. Nanopartikül Yüzeylerinin Modifikasyonu İle Yapılan Çalışmalar 16
2.2. Kuantum Nanokristallerin Biyoteknolojik Uygulamalar 22

3. MATERYAL VE YÖNTEM **24**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 24
3.2. Kullanılan Cihazlar 24
3.3. Nano Kristal Sentezi 24
3.3.1. CdSe sentezi 24
3.4. CdSe Nanopartikülünün Karakterizasyon Yöntemleri 27
3.4.1. UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu 27
3.4.2. Flüoresans spektrumu 27
3.4.3. X Işınları kırınımı (XRD) 28
3.5. Kitosan İle Mikrokapsül Hazırlama 28
3.6. Kesikli (Batch) Adsorpsiyon Çalışmaları 28

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **30**

4.1. Yarı İletken Nanokristallerin Optik ve Yapısal Analiz Sonuçları 30
4.1.1. CdSe Nanokristallerinin Optik Analizleri 30
4.1.2. CdTe Nanokristallerinin Yapısal Analizleri 32
4.2. Mikrokapsüllerle Cr(VI) Giderimi 34
4.2.1. Adsorban Miktarının Etkisi 34

4.2.2. Temas Süresi 35
4.2.3. pH Etkisi 36
4.2.4. Konsantrasyon Etkisi 37

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 40

KAYNAKLAR 42

ÖZGEÇMİŞ 47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A_s	Adsorpsiyon kapasitesi
°C	Celcius derece
Cd	Kadmiyum
CdS	Kadmiyum Sülfür
CdSe	Kadmiyum Selenür
CdSeS	Kadmiyum Selenür Sülfür
CdTe	Kadmiyum Tellür
CdO	Kadmiyum oksit
K_2CrO_4	Potasyum Kromat
k	Adsorpsiyon kapasitesi
K_b	Adsorpsiyon enerjisi
NaOH	Sodyum hidroksit
OA	Oleik asit
Se	Selenyum
SiO_2	Silisyum di oksit
Te	Tellür
$(-NH_2)$	Amin kökü

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
FRET	Förster rezonans enerji transferi
LRhBen	Rhodamine etilen diamin
OLA	Oleilamin
ODE	1-Oktodesen
PEG	Poli etilen glikol
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TNT	Trinitrotoluen
TexRedC5	Texas red cadavarine
TOPO	Trioktilfosfinoksit
TOP	Trioktilfosfin
UV-vis	Ultraviyole görünür alan
XRD	X ışınları difraksiyonu

1. GİRİŞ

Yüzyılın en önemli öncelikli konularından birisi temiz su ihtiyacının sağlanmasında ileri teknolojilerin kullanılması ve geliştirilmesidir. Krom kaynakları; kaplama endüstrisi başta olmak üzere, deri tabaklamada ve metalurji sanayiinde korozyon kontrol ajanı olarak, patlayıcı madde yapımında, boya ve kağıt üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel atıklarında toksik yapıda olan Cr(VI) sulara karışmaktadır (Sarin ve Pant 2006). Krom ve bileşiklerinin su kalitesini etkilemeyecek konsantrasyon aralıklarda tutulması için suyun arıtılması gerekir. Su arıtımında koagülasyon, flokülasyon, çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişim ve membran yöntemleri veya bu yöntemlerin hibrit şekilde birleştirilmiş halleri kullanılmakta olup en etkin yöntemlerden birisi adsorpsiyon yöntemi olarak belirtilmektedir (Banerjee ve ark 2003). Sulardaki atık krom bileşiklerinin arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile adsorpsiyon en çok tercih edilen yöntemdir. En önemli avantajı, atık su arıtma tesislerinden fazla atık çamur oluşumu görülmemesidir (Ho ve McKay 1999, Dakiky ve ark 2002). Adsorban madde olarak aktif karbon, çeşitli polimerler, reçineler, uçucu kül, jeller, alüminyum oksit, silikatlar, saman, talaş, killer, çeşitli bitki türleri, zeolitler gibi birçok madde kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli hale getirmek için, daha ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulunması gerekmektedir (Banerjee ve ark 2003, Arslan ve Pehlivan 2007, Arslan ve Pehlivan 2008).

Çağımızın en önemli gelişen bilimi olan nanoteknolojide önemli bir yere sahip olan mikrokapsüllerle arıtım da çözüm yöntemleri geliştirebilmişlerdir (Monllor ve ark 2007). Mikrokapsüller, çözelti veya süspansiyon haldeki enzim, protein, hücre özütleri, bakteriler, radyoaktif işaretli maddeler, manyetik özellikteki maddeler, kofaktörleri içeren karmaşık enzimleri, kontrollü ilaç salınımları, adsorban granülleri de adsorplamada kullanılabilmişlerdir (Estevinho ve ark 2013). Kapsüllemede sentetik veya biyolojik zarlar kullanılabilir; selüloz nitrat, selüloz asetat, naylon, poliüretan gibi maddeler sentetik zar olarak; canlı sistemde parçalanabilen protein, lipoprotein, lipit, poliakrilik asit, alginik asit gibi maddeler de biyolojik zar olarak kullanılabilmektedir. Kapsülleme ajanı olarak bazı karbonhidratlar (nişasta, maltşekeri, dekstroz vb), gumlar (arabik gum, akakia gum, alginate, karrageenans vb), proteinler (süt, jelatin vb) (Aghbashlo ve ark 2012) ve kitosan en sık kullanılandır (Gouin 2004, Gharsallaoui ve ark 2007). Kitosanın biyouyumlu ve biyobozunur olması, toksik olmamasının yanısıra

mükemmel adsorpsiyon özelliği yaşamın birçok alanında kitosanı aranan bir biyopolimer haline getirmiştir (Muzzarelli ve ark 2012). Kitosan, su arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır (Hu ve ark 2013). Su arıtım tesislerinde kitosan; yağ (Ahmad ve ark 2005) ve ağır metallerin (Wan Ngah ve ark 2011) giderilmesinde ayrıca flokülasyon ve koagülasyon ajanı (Zemmouri ve ark 2013), olarak da kullanılmaktadır.

Teknolojik çalışmalarda özellikle farklı yapıda nanomalzemelerin geliştirilmesine odaklanılmış ve nanomalzemelerin mikrokapsül üretiminde kullanılması ve böylece su arıtımı alanında etkin, verimli ve sürdürülebilir bir sonuç olarak önerilmektedir (Estevinho ve ark 2013). Özellikleri bakımından son yıllarda oldukça çok dikkat çeken kuantum nanokristaller çok geniş ve farklı alanlarda araştırma konusu olarak kullanılmakta olan nano yapılı malzemelerdir. Çok küçük parçacık boyutuna sahip olmaları ve floresans spektrumlarının simetrik ve dar olması ayrıca kararlılıklarının da oldukça yüksek olması bu malzemelerin çok çeşitli çalışma alanlarında tercih edilmesinin sebebidir (Wang ve ark 2009, Zhao ve ark 2009). Kuantum nanokristallerin sentezi en temel şekilde Ag, Hg, Pb, Zn, Cd, In gibi bir metal iyonunun ligandın ilavesinden sonra S, Se, Te, veya P gibi kalkojenitlerle çöktürülmesi ile gerçekleştirilir. Misel metodu, solvatermal metot (Alivisatos 1996) gibi pek çok elde edilme yöntemi olması ile birlikte, bu yöntemler içinde çok popüler olan organometalik sentez rotası CdSe gibi nanokristallerin sentezinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sentez yöntemlerinde genellikle trioktilfosfin oksit (TOPO) sabitleyici olarak kullanılırken reaksiyon ortam sıcaklığı olarak 300 °C gibi yüksek sıcaklıklar tercih edilmektedir. Reaksiyonun kontrollü götürülmesi halinde, özellikle organik çözeltiler içinde gerçekleştirilen bu sentez yöntemlerinde elde edilen kristallerin boyutları 2-8 nm aralığında ve oldukça homojen bir dağılıma sahiptir (He ve Gu 2006).

Kuantum nanokristaller, iletken olmaları yanında, parçacık büyüklüğüne bağlı olarak olağanüstü lüminesans özelliklerine ve yüksek kuantum verimine de sahiptirler (Steigerwald ve Brus 1990). Bu özellikleri sayesinde hücre görüntüleme (Tian ve ark 2009), biyokimyasal tayinler (Deng ve ark 2007), floresans sensör probları (Han ve ark 2009) ve elektronik cihaz yapımından (Kumar ve Rao 2014) kimyasal analizlere (Cui ve ark 2007) kadar pek çok alanda bu malzemeleri kullanmak mümkündür (Al-Salim ve ark 2007). Son yıllarda kullanıldıkları bir uygulama alanı da mikrokapsül yapımıdır. Nanopartiküllerle fonsiyonlandırılmış mikrokapsüller biyoloji, enzimatik katalizleme ve farmakoloji gibi pek çok bilimsel alanda yaygın bir materyal olarak kullanılmaktadır. Molekül veya nanopartikül gibi fonsiyonlaştırıcı malzeme kapsülün içinde tutunarak

fonksiyonlama gerçekleştiriliyor. Genel olarak fonksiyonlama; kapsüllerin görüntülenmesi ve belirlenmesine yarayan yarıiletken nanokristallerle, mağnetik bir alanda hibrit kapsüllerin yönlendirilmesi amacıyla kullanılan mağnetik nanopartiküller ile veya özel reaksiyonların oluşması ve yeniden düzenlenmesine müsaade eden aktif bileşenler kullanılarak gerçekleştirilir. Multi fonksiyonlandırılmış mikrokapsüllerin avantajları fonksiyonlama özelliklerinin aynı anda tek bir kapsül içine yüklenebilmesidir (Yu ve ark 2011).

Bu amaçla, sulardan Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile ağır metal temelli CdSe nanokristalleri sentezlenmiş ve kitosan katkılı yeni bir mikrokapsüller hazırlanarak adsorpsiyon prosesindeki performansı incelenmiştir.

1.1. Nanoteknoloji

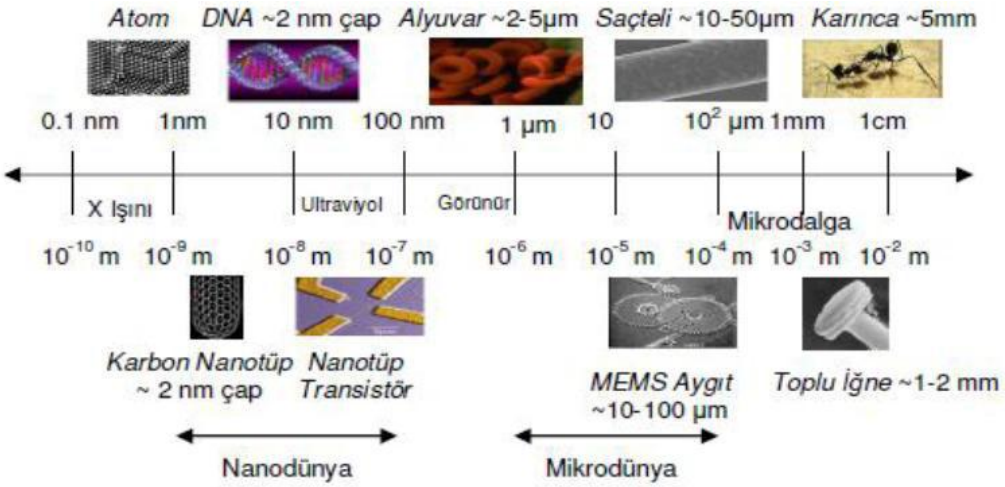
Nano, Yunanca "küçük yaşlı adam veya cüce", nannos kelimesinden gelir. Teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamına gelmektedir.

Nanoteknoloji, atom boyutları kadar küçük yapıların 100 nanometre ölçeğinden 1 nm küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçüm, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalardır (Alivisatos 1996, Yang ve ark 2005)

Nanometre, metrenin bir milyarda biri veya 10^{-9} metre olarak tanımlanır. İnsan saçı yaklaşık 100000 nanometredir, atom çapı yaklaşık 10 kat daha büyüktür. Hücre içerisindeki moleküller yaklaşık 1-25 nm de olan kimyasal tepkimeyi sağlayan proteinlerdir. Nano yapılar; parçacık, küme, tüp, kristal, tabaka şeklinde bir çok yapıyı kapsamaktadır (Jamieson ve ark 2007).

Nanoteknoloji, birçok alanı kapsayan bir bilim dalıdır, nano yapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanması, üretimi ve işlevsel olarak kullanımını kapsamaktadır. Nano yapıların beklenmeyen özelliklerini insanların ihtiyaçları doğrultusunda kullanmaya yönelik disiplinlerarası çalışmalar yapmaktadır.

Nanoteknoloji; atom ve moleküllerin nanometre ölçeklerde bir araya getirilmesiyle oluşturulmaktadır. Şekil 1.1. 'de bazı materyallerin büyüklüğünü incelediğimizde nanometrenin büyüklüğü hakkında fikir edinilebilir.



Şekil 1.1. Bazı meteryallerin uzunlukları (Jamieson ve ark 2007)

Nano boyutlu malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar giderek artmaktadır. Boyutları 100 nm ve altında kalan nano partiküller ticari malzemelerden farklı ve üstün özellikleri mevcuttur (Alivisatos 1996, Jamieson ve ark 2007).

Maddeleri metaller, seramikler, yarıiletkenler, kompozitler ve polimerler olarak inceleyebiliriz. Ayrıca biyomateryaller, katalitik materyaller, camlar, manyetik ve elektronik materyaller şeklinde de incelenebilir. Maddeler nanopartikül formunda üretilebilir ve uygulamalar bir alt küme olarak karşımıza çıkar. Bu uygulamalarda nanomateryallerin yüksek verimde sentezi birinci koşuldur. Diğer koşullar ise saflık, homojen boyutta dağılım, diğer kimyasal uygulamalar ve bunların kullanımlarıdır. Tablo 1.1' de nanomateryallere ait boyutlar ve bu boyut aralıklarındaki örnek materyaller gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Nanomateryal Türleri (Biçer,2008)

Materyaller	Boyut (yaklaşık)	Örnekler
Nanokristaller veya kuantum noktalar	1–10 nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Nanopartiküller	1–100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1–100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1–100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0,5–10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanopartiküller	Birkaç nm^2-μm^2	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
İnce filmler	1–1000 nm (kalınlık)	Yarıiletkenler

1.1.1. Nanopartiküller

Nano boyutlu malzemeler üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar; nano kristaller, nano partiküller, nano tüpler, nano teller, nano çubuklar veya nano ince filmler gibi farklı şekillerde hazırlanan nanomalzemelerdir (Clark 2006); (Qu ve ark 2001). Ticari malzemelerden farklı ve üstün kabul edilen özelliklere sahiptirler.

Nanopartiküller, atom ya da molekülden meydana gelen, çeşitli boyutlarda ve şekillerde olabilirler. Metalik nanopartiküllerin çapları 1 ve 100 nm arasındadır. Nanopartiküller, oluşumunda yığılmalarını engelleyen koruyucu kabukla çevrelenmiştir. Koruyucu kabuk nanopartikül yapıya hem elektrostatik hem de sterik kararlılık sağlamaktadır.

Farklı materyaller kullanılarak, özellikleri birbirinden farklı nanopartiküller sentezlenebilmektedir (Gan ve ark 2011).

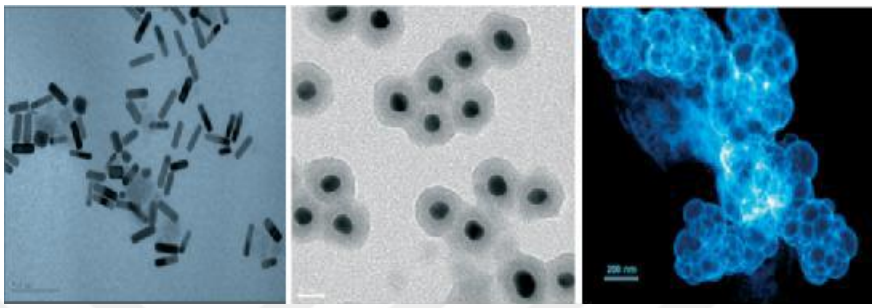
1.1.2. Nanopartiküllerin avantajları

Kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının karakterleri ve yüzey/hacim oranının yüksek olması avantajlarıdır (Qu ve ark 2001).

Nanopartiküller; katalizör olarak, süper iletkenler, aşınmaya karşı katkı maddesi olarak optik uygulamalarda, yüzey aktif maddesi olarak, ilaç salınımında ve hastalık

teşhis ve tedavisinde, birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Nanopartiküller; çekirdek kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip hazırlanabilir (Şekil 1.2) (Gan ve ark 2011).



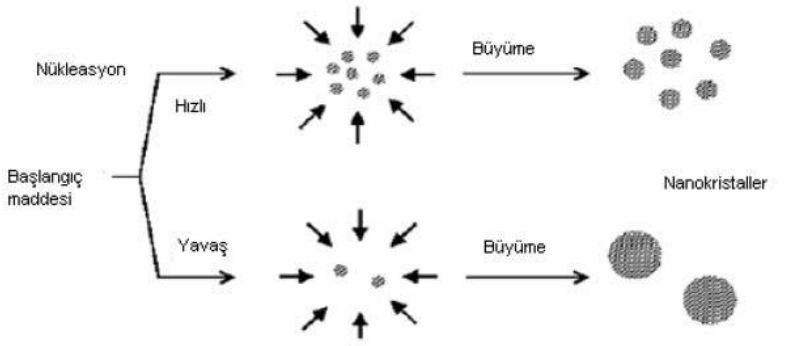
(a) (b) (c)

Şekil 1.2. Nano partiküllere ait elektron mikroskobu görüntüleri (a) altın nano çubuklar, (b) altın çekirdek silika kabuk nano partiküller ve (c) iç boşluklu platin nano partiküller
(Gan ve ark 2011)

Nanopartiküller; çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi ile son şeklini alırlar. Çökelme ile ortamdan toz şeklinde ayrılırlar. Dielektrik sabitleri büyük olan çözücülerle bu ayrılma daha kolay olmaktadır. Çok bileşenli oluşum istenirse, ürünün kimyasal homojenliğini sağlayacak şekilde çökelme hızlandırılmalıdır. Ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak önemlidir, bu da değişik pH ve sıcaklık koşullarında sağlanır.

Nanopartiküllerin büyüme şekillerinde; reaksiyon hızı, reaktiflerin taşınma oranları, yer değişikliği, ayıraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler etkinlik gösterecektir. Nanopartiküllerin oluşum hızını; madde konsantrasyonu, sıcaklık, pH, maddelerin ortama eklenme sırası ve nasıl karıştırıldığı gibi etmenler değiştirilebilir.

Şekil 1.3.'de partikül boyutuna reaksiyon hızının etkisi şematik olarak açıklanmıştır. Reaksiyon ne kadar yavaş olursa çekirdekler o kadar büyük olur. Reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlı olarak kristallenme oluşur. Nanopartiküllerin şeklini; hazırlama ortamının aşırı doygun olması, çekirdeklenme ve büyüme hızın etkin olabileceği gibi, kolloidal kararlılık, tekrar kristallenme ve işlenme süresi gibi parametrelerde etkindir (Qu ve ark 2001, Yang ve ark 2005).



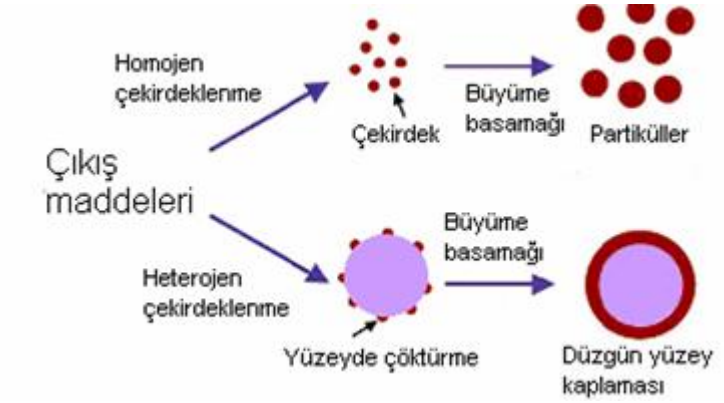
Şekil 1.3. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi (Qu ve ark 2001).

1.1.3. Çözelti ortamında nanopartiküllerin oluşumu

Çözelti ortamında nanopartikül sentezi, kararlı çekirdek oluşumu ve partiküllerin büyümesi şeklinde kimyasal reaksiyon sonucu meydana gelmektedir. Ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için birlikte çöktürme işlemi uygulanabilmektedir. Çekirdekleşme, atomların agregasyonunu sağlamaktadır, hem homojen hem de heterojen olabilir. Reaksiyonun gerçekleştiği ortamdaki türlerin aynı olması halinde homojen çekirdekleşme, yabancı türler içeren bir ortamda çekirdekleşme olması heterojen çekirdekleşmedir. Çekirdeklenmenin çözelti ortamında oluşumu Şekil 1.4.'de verilmiştir (Drbohlavova ve ark 2009).

Çekirdeklenmenin oluşumunda sistemin termodinamiği kadar kinetik faktörler de ön plandadır. Partiküllerin büyüklüğünde; reaktiflerin geçiş hızı, reaksiyon hızı, çözelti ortamından maddenin uygun şekilde uzaklaşması ve maddenin çözelti ortamına tekrar dağılımı gibi kinetik faktörler termodinamik faktörlerle yarışmaktadır. Reaksiyon ve geçiş hızı reaktiflerin; konsantrasyon, sıcaklık, pH, çözelti ortamına eklenen maddelerin düzenlenmesi ve karıştırma hızından hazırlanan partiküller etkilenmektedir. Partiküllerin yapısı ve kristalizasyonu; reaksiyon hızı ve safsızlıklardan etkilenebilir. Çözelti ortamının doygunluğu, çekirdekleşme ve büyüme hızı, kolloidal kararlılık, tekrar kristallenme ve bekleme süreci gibi faktörler partiküllerin şekillerini etkilemektedir. Doygunluğu düşük olan çözeltilerden elde edilen partiküller daha küçük, sık, iyi biçimlenirken; nanopartikülün şekli, kristal yapısına ve yüzey enerjisine bağlıdır. Doygunluğu yüksek olan çözeltilerden elde edilen partiküller daha büyük ve dallanmış halde oluşmaktadır. Çözeltinin doygunluğu çok daha arttıkça daha küçük fakat sıkıştırılmış, topaklanmış (aglomera olmuş) partiküller oluşmaktadır. Nanopartikül

kritik boyuta ulaşıldıktan sonra partikül boyutuna difüzyon kontrolü hakimdir (Drbohlavova ve ark 2009).



Şekil 1.4. Çekirdeklenmenin oluşumu (Drbohlavova ve ark 2009)

1.1.4. Nanopartiküllerin önemi

Nanopartiküller, metal, yarıiletken veya oksitlerden oluşmaktadır. Partiküllerin farklı örnekleri Tablo 1.2.'de gösterilmektedir. Elektronik, fotonik, optik, eczacılık ve çevre gibi farklı alanlarda kullanılabilirler (Li ve Qu 2007).

Tablo1.2. Farklı nanopartikül örnekleri

Yapı	**Nanopartiküller**
Saf Metal	Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Co, Ni, Ru gibi
Bimetal	Fe-Co, Co-Ni, Pd-Au gibi
Alaşım	FePt, CoPt, PdNi, PtRu gibi
Yarıiletken	GaAs, CdTe, CdSe, CdS, ZnSe, AgBr gibi
Oksit	SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, CeO_2, Fe_3O_4, ZrO_2, ZnO, SnO_2 gibi

Yığın halden nano boyut yapılar haline gelen nano malzemeler üç grupta incelenebilir; en az birisi 1- ~ 100 nm aralığında olan nano parçacıklardır. Bu boyut aralığı içinde, genellikle 10-10000 atomdan oluşabilirler (Li ve Qu 2007).

1. Büyüklük değişimi ile; fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip nanopartiküller oluşmaktadır.
2. Nanomalzeme büyüklüğüne göre, elektronik ve manyetik özelliklerine bağlı olarak pek çok işlem ve özellik gerçekleşebilmektedir.

3. Nanomalzeme küçüldükçe; parçacık oluşum zamanı değişecek, elektrostatik, manyetik, ışıma, basınç gibi artış meydana gelecektir.

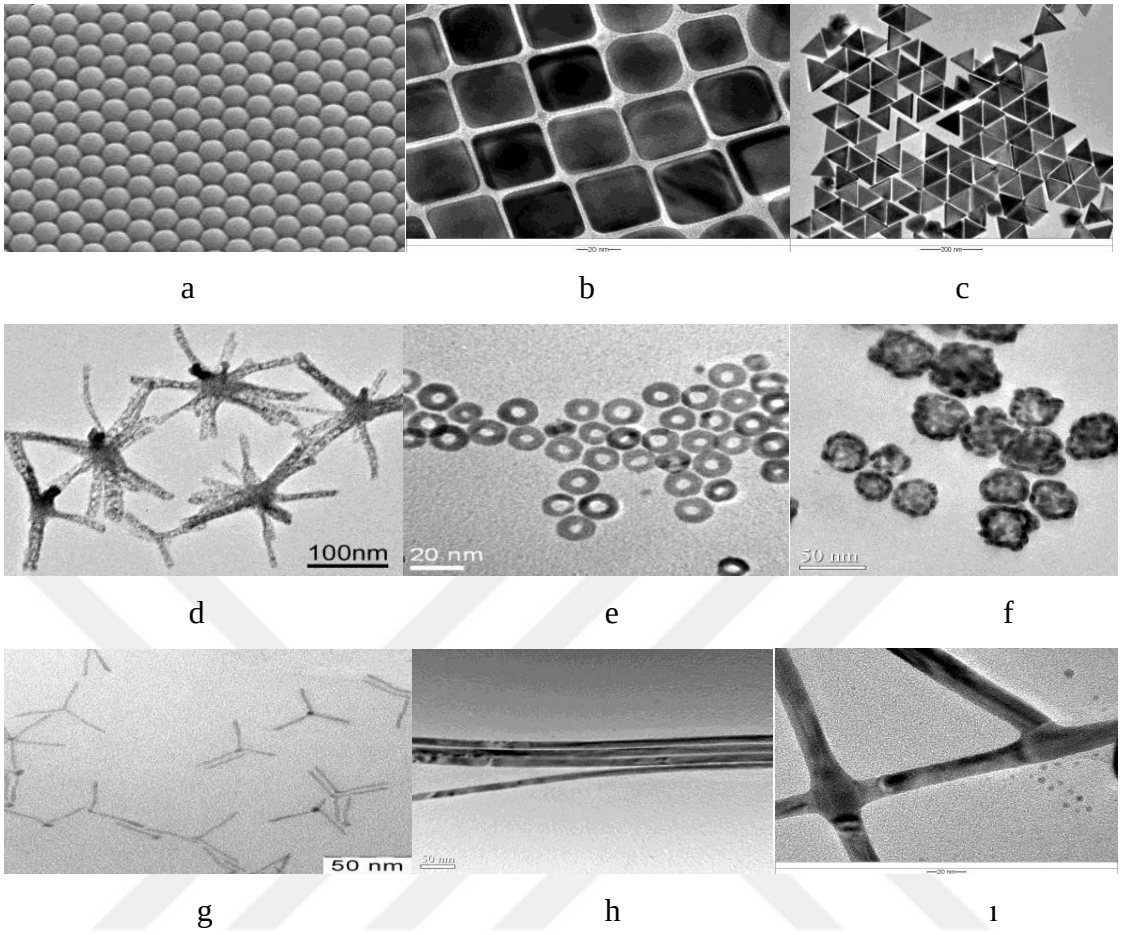
Yüzey alanı/hacim oranı arttıkça nano boyutları çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlere neden olur. Tablo1.3.'de ise nanoteknolojik uygulamalar verilmektedir (Li ve Qu 2007, Sharma ve ark 2009).

Tablo 1.3.Nano ölçekli teknololijinin uygulamaları

Elektonik, Optoelektronik Ve manyetik Uygulamalar	**Biyomedikal, İlaç ve Kozmetik Uygulamalar**	**Enerji, Katalizör ve Yapısal Uygulamalar**
Kimyasal-mekanik cilalama	Anti-mikrobiyeller	Otomotiv Katalizörü
Elektro-iletken kaplamalar	Biyo-geciktirme ve İmleme	Seramik membranlar
Manyetik akışkan contalar	MRG[10] kontrast Ajanları	Yakıt pilleri
Çoklu-tabakalı seramik Kondansatörler	Ortopedi ve implantlar	Foto katalizör
Optik fiberler	Koruyucu güneş kremleri	Propellantlar
Fosforlar	Termal sprey kaplamalar	Çizilmeye dayanıklı kaplamalar
Kuantum optik aygıtlar		Yapısal seramikler,
		Güneş pilleri

Nanopartiküllerin optik özellikleri boyutlarındaki değişime bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Küre, küp, prizma, tetrapot, dallanmış, üçgen, beşgen, altıgen, çubuk, iğne, tüp, içi boş küre gibi morfolojik şekillerde bulunabilirler (Şekil 1.5.) (Bae ve ark 2011).

Nanopartiküller biyomedikal, optik ve elektronik alanlarda uygulama imkanı bulabilmişler, atomik ya da moleküler yapılar arasında bir köprü oluşturmuştur. Nanopartiküller, hacmine göre yüksek yüzey alanına sahiptir, böylece difüzlenme gücü artar. Nanopartiküllerin kolloidal süspansiyonları çok kararlı olduğundan zamanla çökmezler. Nanopartiküllerin çeşitli ligandlar ile kaplanmaları durumunda çevresel etkenlere karşı duyarsız hale gelmektedir. Organik boyalar ile nanopartiküllerin emisyon spektrumları dardır. Nanopartiküllerin uyarılma spektrumu çok geniş olduğunda, emisyon pikinden daha düşük bir dalga boyunda uyarılabildiklerinden dolayı çok parlak floresans ışın yayarlar (Qu ve ark 2001).



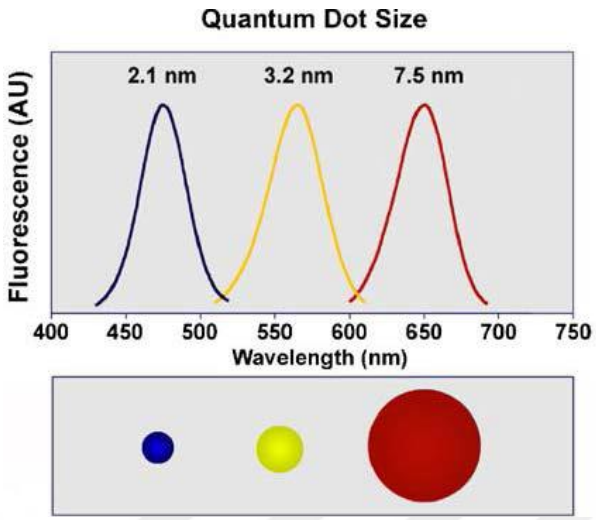
Şekil 1.5. Nanoparçacıkların farklı şekilleri: a) nanoküre, b) nanoküp, c) nanoprizma, d) dallanmış nanoyapı, e) çekirdek/kabuk, f) içi boş küre, g) tetrapod yapı, h) nanofiber ve ı) nanoçubuk (Bae ve ark 2011)

1.2. Kuantum Nanokristallerin Sentez Yöntemi

Nanokristal malzemeler yalıtkanlar, iletkenler ve yarı iletkenler olmak üzere üç ayrı sınıfa ayrılmaktadır. Yarı iletken malzemeler; ışık veya ısı ile uyarılması sonucu iletken hale gelmektedir. Parçacık büyüklüğü 10 nm ye kadar olan bu tür malzemeler quantum dots (kuantum nanopartiküller) olarak adlandırılırlar. II-VI grubu yarıiletkenlerle hazırlanmış kuantum nanopartiküller, ışığı farklı dalga boylarında soğurur veya yansıtırlar ve farklı renklerde görülen, optik ve enerjitik özellikler gösterirler (Loss ve DiVincenzo 1998, Jiang ve ark 2006, Sandeep ve Thomas 2006).

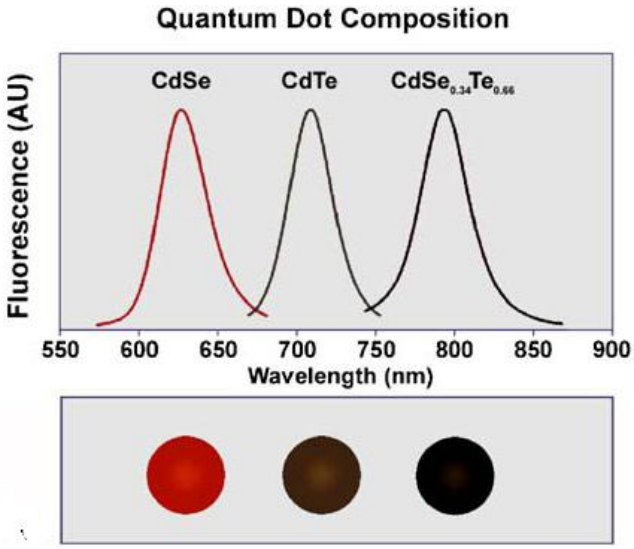
Partikül büyüklüğü etkisini anlamak için, nanopartiküllerin sentezleri ve özellikleri ile pek çok temel çalışmalar yapılmaktadır. CdSe ve CdS gibi kristallerin

partikül büyüklüğünün şekil ve elektronik özellikleri arasındaki bağlantıyı görmek için yapılmış bir çalışma örneği Şekil 1.6'da gösterilmiştir (Bailey ve Nie 2003).



Şekil 1.6. Kuantum nanokristalin dalga boyu büyüklüğünün dalga boyu değişimi (Bailey ve Nie 2003)

Şekil 1.7.'de görüldüğü gibi farklı partikül büyüklüğüne sahip ve 400-700 nm arasında dalga boyu olan CdSe nanopartikülleri oluşmaktadır. Kimyasal bileşim değiştirilerek, yakın kızılötesi spektrumunda 400-2000 nm geniş bir dalga boyu aralığı Şekil 1.7'de elde edilmiştir (Bailey ve Nie 2003, Zhong ve ark 2003, Schaller ve Klimov 2004).



Şekil 1.7. Kuantum nanokristalin kompozisyon dalga boyu değişimi (Jiang ve ark 2006)

Özellikleri kütle madde ile atom ve molekül arasındadır. Kompozitlerde, optikte, elektrikte, enerji üretiminde; güneş hücrelerinde, biyolojik analizlerde, geleceğin

bilgisayarlarında yaygın kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu tip parçacıkların parçacık şekli kullanılacağı yere göre değişmektedir. Örneğin güneş pillerinde çubuksu yapıdaki nanoparçacıkların küresel yapıdakilere oranla daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Huynh ve ark 2002). Işık veren organik inorganik hibrit diyodlar ve biyotıp gibi uygulamalarında küresel yapıdaki nanopartiküller daha çok kullanılmaktadır (Mamedova ve ark 2001, Hinds ve ark 2006).

Uygulama alanlarına bakıldığında nanopartiküllerin şekil ve büyüklük kontrolü önemlidir, bunu sağlamak için 2 yöntem önerilmektedir. Birincisi iyonik başlatıcılar ile nanoparçacıkların kolloidal oluşumunu sağlamak ve büyümesini kontrol etmektir. İkincisi, 1 ile 10 nm büyüklüğündeki parçacıkların bir yarıiletken yüzeyinden elektrokimyasal veya litografik yöntemlerle elde edilmesidir. İkinci yöntemin elde edilmesi oldukça zordur çünkü; çok özel sistemler gerektirdiğinden dolayı maliyeti çok yüksek ve özel laboratuvar altyapısının olması gerekmektedir. Bu yüzden birinci yöntem ikinci yönteme göre daha az maliyetli ve çok özel sistemler gerektirmemektedir. Nanopartikül sentezinde çalışmalar bu yönde yoğunlaşmış ve birçok sentetik yöntem literatüre kazandırılmıştır. İyonik başlatıcıları kapsayan sentetik yöntemler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır (Alivisatos 1996).

1.2.1. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez

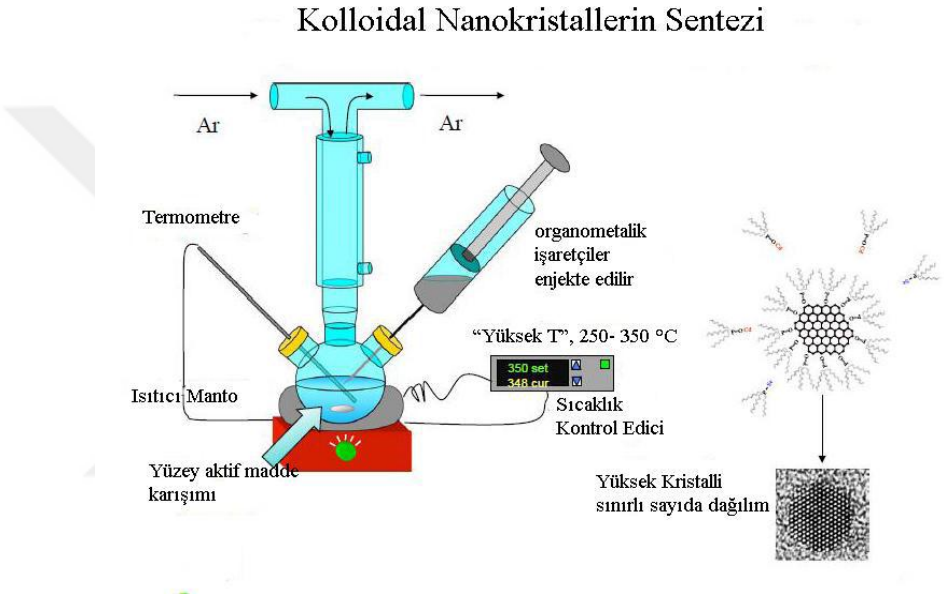
Organometalik başlatıcının havasız (oksijensiz) ve yüksek sıcaklıktaki çözelti ortamına ilavesiyle sentezlenebilmektedir. Katyonik başlatıcı ağır metal, anyonik başlatıcı Se, Te ve S gibi kalkojen elementler kullanılır. Kalkojenlerin çözeltileri ise yüksek sıcaklıkta kullanılabilen yüzey aktif maddeler aracılığı ile çözdürülerek hazırlanır ve daha sonra ortama eklenerek reaksiyon gerçekleştirilir (Peng ve ark 2000, Tuinenga ve ark 2008). Bu sentez yönteminde yüzey aktif madde olarak TOPO kullanılmaktadır (Murray ve ark 1993).

Şekil 1.8'de görüldüğü gibi bu reaksiyonlar 250-350 °C gibi çok yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir (Peng ve ark 2000, Tuinenga ve ark 2008).

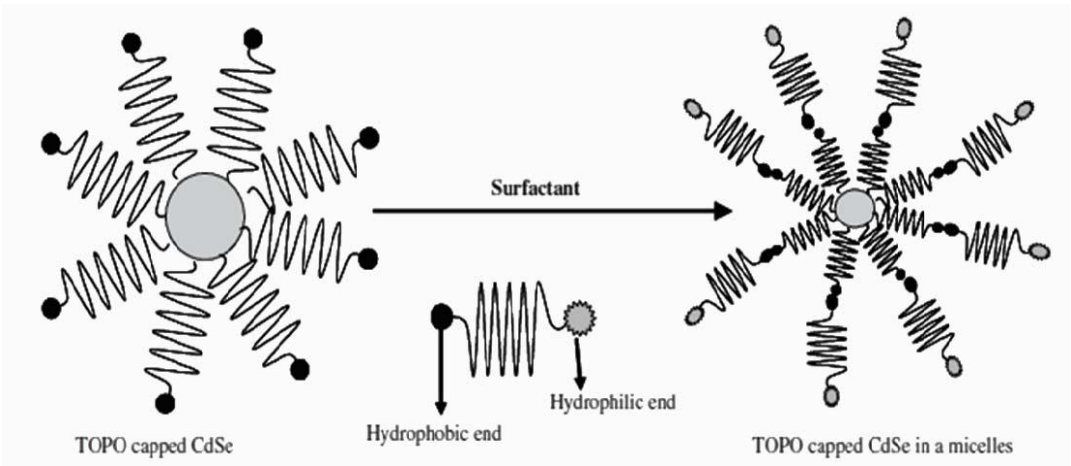
1.2.2. Misel metodu ile nanopartikül sentezi

Kristal yüzeyinin ikincil bir reaksiyon ile miseller oluşturularak yüzeyin pasifleştirilmesi bunun sonucunda da büyümenin şeklinin ve hızının kontrol edilmesi misel yönteminin avantajıdır (Pileni 1993, Pinna ve ark 2001).

Bir QD misel sentez metodu ile kloroform içinde QDS yüzey aktif maddeler veya bir karışımını ihtiva eden örneğin etilen glikol (-PEG) ve amin ($-NH_2$) gibi farklı fonksiyonel baş grupları olan sulu bir çözelti ilave edilebilir. PEG biyouyumluluğu iyileştirmek için kullanılan ve amin grupları TOPO kaplı CdSe nanopartiküller ile bir misel oluşumu sağlaması şematik olarak Şekil 1.9'da gösterilmiştir (Sharma ve ark 2008). Ancak nanopartiküllerin kristal yapılarında bozuklukların fazlaca görülmesi ve flüoresans verimlerinin düşük olması dezavantajıdır (Li ve ark 1999, K.-B. ve ark 2003).



Şekil 1.8.Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile gerçekleştirilen sentezlerin şematik gösterimi



Şekil 1.9. TOPO kapaklı CdSe ile bir misel oluşumunu gösteren nanopartiküller (Sharma ve ark 2008)

1.2.3. Solvatermal ve hidrotermal metot ile sentez

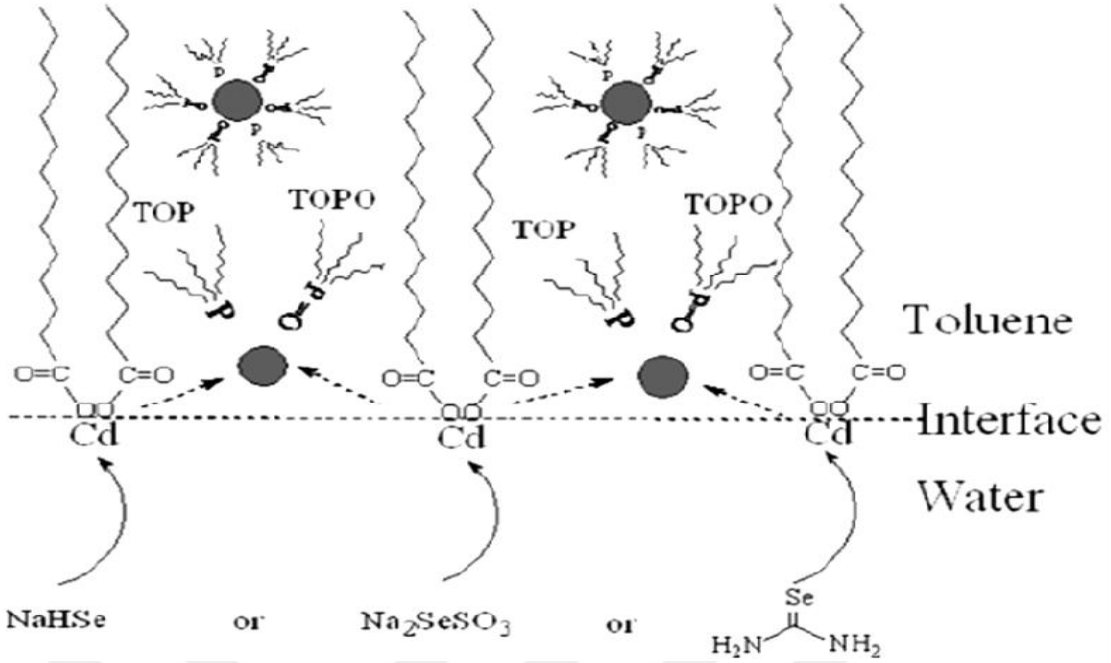
Yüksek basınç altında, kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta bir çözücü içinde nanopartiküllerin elde edilmesidir. Bu metot ile birçok değişik morfolojiye sahip nanopartiküller sentezlenmiştir (Li ve ark 1999, K.-B. ve ark 2003). Reaksiyonun hidrotermal olması için çözücü olarak su kullanılır, solvotermal sentez olması için organik bir çözücü kullanılır (Williams ve ark 2007).

1.2.4. İki fazlı reaksiyon ortamında sentez

Birbiri ile karışmayan iki sıvı yüzeyi arasında nanopartikül oluşumu temeline dayanmaktadır. Fazın biri genelde su diğeri ise organik çözücüdür. Su fazından ara yüzeye gelen çıkış maddesi ara yüzeyde organik fazdaki reaktif ile parçacığı oluşturmakta ve yüzey aktif maddenin etkisi ile organik faza geçmektedir.

Bu yöntem, düşük sıcaklık altında kuantum noktaları sentezini sağlar (CdO ve Miristik Asit sentezlenmiş Kadmiyum Miristat). Cd eldesini ve yağ fazında (toluen veya heptan) ile Se veya S öncüsü çözülür, sulu fazda erir ve Şekil 1.10'da gösterildiği gibi, reaksiyon, iki fazın ara yüzeyinde meydana gelir. Çok düşük bir sıcaklıkta atmosferik koşullar altında (100 °C) organometalik sentez ile (300 °C'de) CdS nanopartiküller sentezlenmektedir (D. ve ark 2005).

(Wang ve ark 2004) önerdiği ve sonrasında birçok araştırmacının da geliştirdiği bu metotta kükürt (S), selenyum (Se), tellür (Te) gibi anyonik türler su fazında, metal atomları ise önceden organik yüzey aktif bir madde ile çözünebilir hale getirildiğinden organik fazda yer alır (D. ve ark 2005, Qiang ve ark 2005).



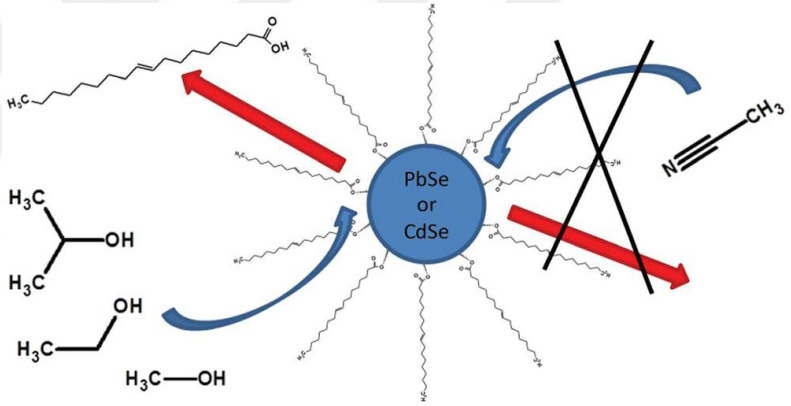
Şekil 1.10. Toluen-Su Ara yüzeyinde CdS Nanokristallerinin Oluşma Mekanizması (D. ve ark 2005)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanopartikül Yüzeylerinin Modifikasyonu İle Yapılan Çalışmalar

Nanoparçacıklar kullanım alanlarına göre belli maddeler ile etkileşime girebilmesi nedeniyle yüzeylerinin modifikasyonu yapılmalıdır. Parçacık büyüklüğünün kontrolü ligand değişimi veya yüzeyi direkt sentez sırasında modifikasyonu yapılmış nanoparçacıkların sentezine ait literatür özeti verilmiştir (Schulz-Drost ve ark 2007).

Kısa zincirli alkollerin X tipi ligantları açığa çıkarmasıyla PbSe ve CdSe kuantum noktalarının lüminesansını söndürmesinde asetonitril etki etmezken metanolün saflaştırılmasının önemli ölçüde ligand kaybına neden olduğu Şekil 2.1'de görülmektedir. Fotolüminesans quantum veriminin aynı zamanda başlangıç değerden %20 oranında sönmüştür (Hassinen ve ark 2012).

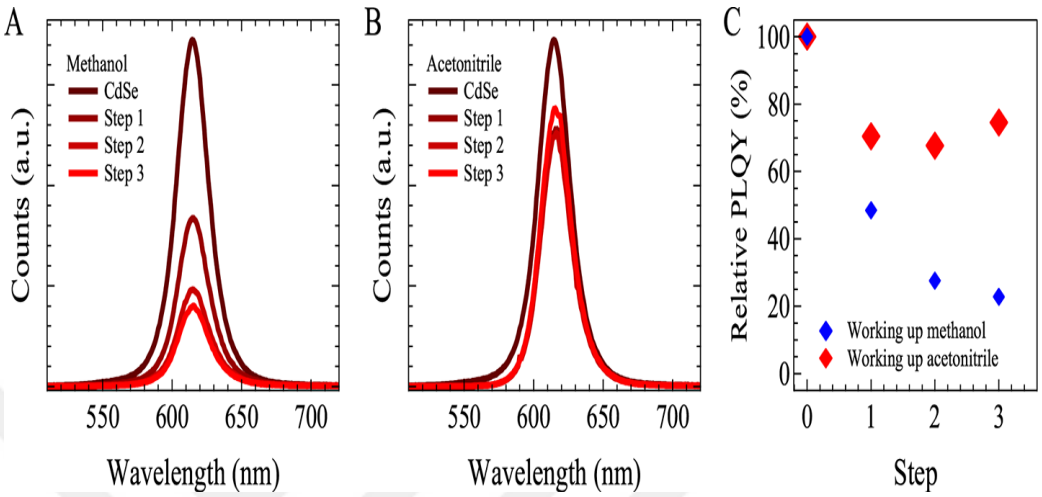


Şekil 2.1.Kısa zincirli X tipi ligand PbSe ve CdSe kuantum noktalarının lüminesansını söndürmesi (Hassinen ve ark 2012)

Yüzey aktif madde olarak TOP kullanılarak, saflaştırılmış koloidal CdSe oleat ligandlarıyla stabilize edilerek PbSe ve CdSe quantum dotların (MeOH, EtOH) ve MeCN içeren nonsolventlere maruz bırakılmıştır.

Fotolüminesans kuantum veriminin önemli ölçüde azaltılması ve alkollerin eklenmesiyle açığa çıkan ligand salınımının aynı zamanda ortaya çıktığı gözlenmiştir, fakat MeCN eklenmesiyle gözlenmemiştir. Kısa zincirli alkoller genellikle nanokristal zincirini saflaştırmada kullanıldığından burada sıralı çökeltme/yeniden süspansiyon adımlarının MeOH ve MeCN ile CdSe Qds nın fotolüminesans ve ligand yoğunluğu üzerine etkileri incelenmiştir. MeOH ile saflaştırılmasının önemli ölçüde ligand kaybına neden olduğu ve

fotolüminesans kuantum veriminin aynı zamanda başlangıç değerinden %20 oranında söndüğü Şekil 2.2.'de görülmüştür. MeCN de hiçbir ligand açığa çıkmadığı ardışık saflaştırma süresinde fotolüminesans kuantum veriminin başlangıç değerinden %70-80 oranında aynı kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 2.2.Kısa zincirli alkollerin MeOH ve MeCN ile CdSe Qds nın fotolüminesans üzerine etkileri (Hassinen ve ark 2012)

Sonuç olarak burada kısa zincirli alkoller ve asetonitrilin, ligand kabuk içeriği fotolüminesans üzerindeki etkisi arıtılmıştır. PbSe kuantum verimi ve CdSe kuantum noktaları etkisi NMR ve fotolüminesans spektroskopi ile analiz edilerek, kısa zincirli alkollerin, asetonitrilin aksine, fotolüminesans kuantumda eşzamanlı azalma ile birlikte, X-tipi karboksilat ligand salgılanmasını arttırdığını bulmuşlardır. Bu farkı sadece Protik alkollerin, karboksilat ligandları ayrıştırmak için gereken protonlar sağladığı her iki nonsolvent protik ya da aprotik karakterleri ile yorumlayarak, kısa zincirli alkoller ve asetonitril arasındaki benzer farklılıklara ve ham sentez ürünlerinin tasfiyesi (arıtımı) sırasında nonsolvent olarak kullanıldığında, nanokristal arıtım (tasfiye-saflaştırma) veya süreç (aşama) için aprotik nonsolvent kullanmanın önemini vurgulayan bir sonuca varılmıştır (Hassinen ve ark 2012).

(M. ve ark 2008) 'de tek bir boyar madde molekülleri aracılığıyla CdSe nanokristal fotolüminesansını tamamen giderilmesi üzerine çalışma yapmıştır. Araştırmaların çoğu yarıiletken nanokristal (NC) ışılkimya üzerine biyolojik taşıyıcı, güneş enerjisi dönüşüm sistemlerinde enerji elde edilen elemanlar, ya da ışık yayan diyotlarda (LEDs) ayarlanabilir olmasıyla ışık yayıcılar olarak potansiyel uygulamalarına odaklanılmıştır. Bu uygulamalar, tüm yarı iletken malzemeler ve

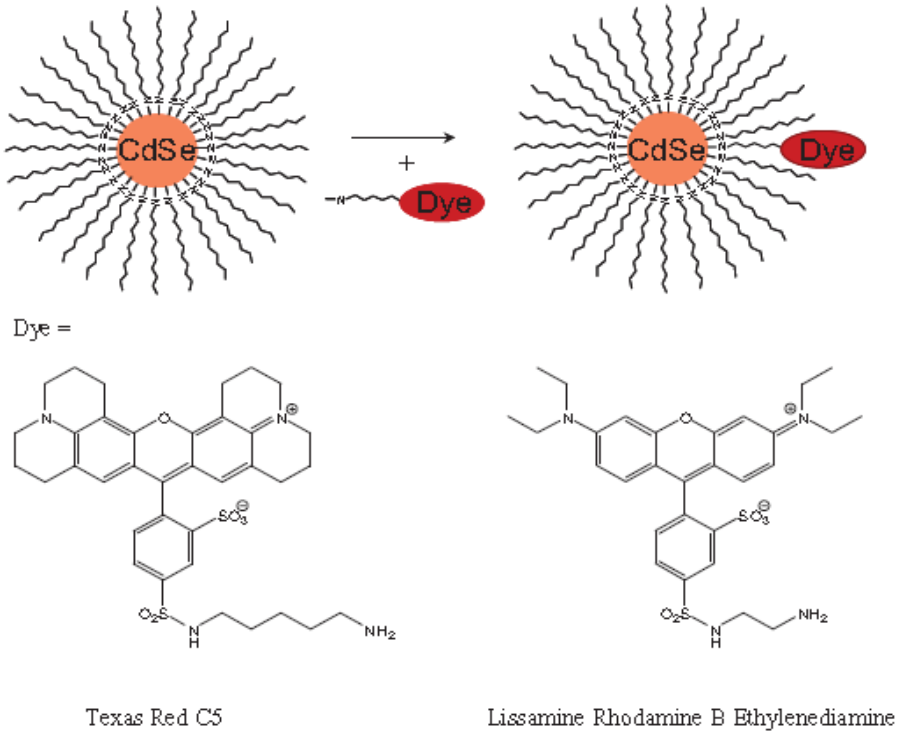
moleküler türler arasındaki enerji veya enerji taşıyıcı transferi gerektirmektedir. Örneğin, konjüge-polimer-nanokristal karışımları güneş enerjisi pili (fotovoltaik) uygulamalarında ümit vaat etmektedir. Buna ek olarak, biyoloji içinde moleküler boyaların yerine nanokristaller içeren (nanokristalleri içeren) sistemlerin kullanımı ile ilgili araştırmalar ortaya çıkmaya başlamaktadır. Bu çalışmada küresel (küre şekilli) CdSe nanokristalleri gibi floresan kuantum noktaları (QDS) kullanmışlardır (M. ve ark 2008). Örneğin, özel RNA dizilimlerinin varlığı ya da kısa süre önce gözlemlenen diğer biyolojik parçalar için tanınma probu olmasının yanı sıra, bir QD donör ve boya alıcı arasındaki enerji transferi, proteinlerin birbirine bağlanması, enzim aktivitesi, DNA bağlantı dinamikleri ve de hibridizasyon için bir algılama mekanizması olarak kullanılmıştır (Clapp ve ark 2004).

Förster rezonans enerji transferi (FRET) formalizmi aracılığıyla bir QD-protein Bioconjugate sistemi içinde yer alan yapısal ve yönelim bilgisinin yakın zamanda belirlenmesi QDS ve moleküler boyalar arasındaki enerji transferi kullanımına çok önemli bir örnek teşkil eder. Bu uygulamaların başarılı gelişimi nano ölçekli sistemlerde enerji transferinin esaslı bir şekilde anlaşılmasını öngörmektedir. Ancak, kısa verici-alıcı mesafelerinde bir QD verici (donör) ve boya alıcısı arasındaki enerji transferi verimliliği henüz ölçülememiştir. CdSe tabanlı nanokristaller ve kovalent bağlanmış organik boyalar arasındaki enerji transferi verimliliği ile ilgili bir dizi deneysel araştırma yaparak açıklamışlardır (M. ve ark 2008).

Nanokristaller ve moleküler boyalar arasındaki enerji transferini araştıran önceki çalışmaların aksine, burada QDS'e boya moleküllerini kimyasal olarak bağlamayı seçerek, sistemin yüzey kimyası, boyanın QD yüzeyi üzerine tutunmuş stabilizatör olarak aynı işlevsel grup (amin) kanalıyla bağlanması tarafından kontrol edilmiştir. Bu yapılar, yüksek miktarda yoğunluk haline sahip CdSe yarı-iletken nanokristal kesitinin yüksek miktarda absorpsiyonu ile kontrol sistemdeki alıcı moleküllerin yüksek uyarımlı ışımasıyla quantum verimliliğini süper ışık emici hibrid türler oluşturmak için birleştirir, ki bu da ışık enerjisini tek bir moleküler alıcıya yönlendirir ve nakledileni alır. Daha da önemlisi, bu yapılan çalışmada bir tek adsorplanan boya molekülünün nanokristalin ekskiton (uyarılmış nükleon) lüminesansını (ışımasını) tamamen giderebileceğini göstermektedir.

Kullanılan boyalar Texas Red Cadavarine (TexRedC5) ve Lissamine Rhodamine B Etilendiamin (LRhBen) idi ve QD' ler yüzey kimyasında (amin fonksiyonlu) boyaların bağlanmasındaki değişiklikleri engellemek için octilamin ile önceden Şekil

2.3. ‘de pasifleştirilmiştir. Hem oktilamin ligandlar (NH_2R) hem de boya molekülleri ligasyon dengeye tabi tutuldu (Clapp ve ark 2004, M. ve ark 2008).



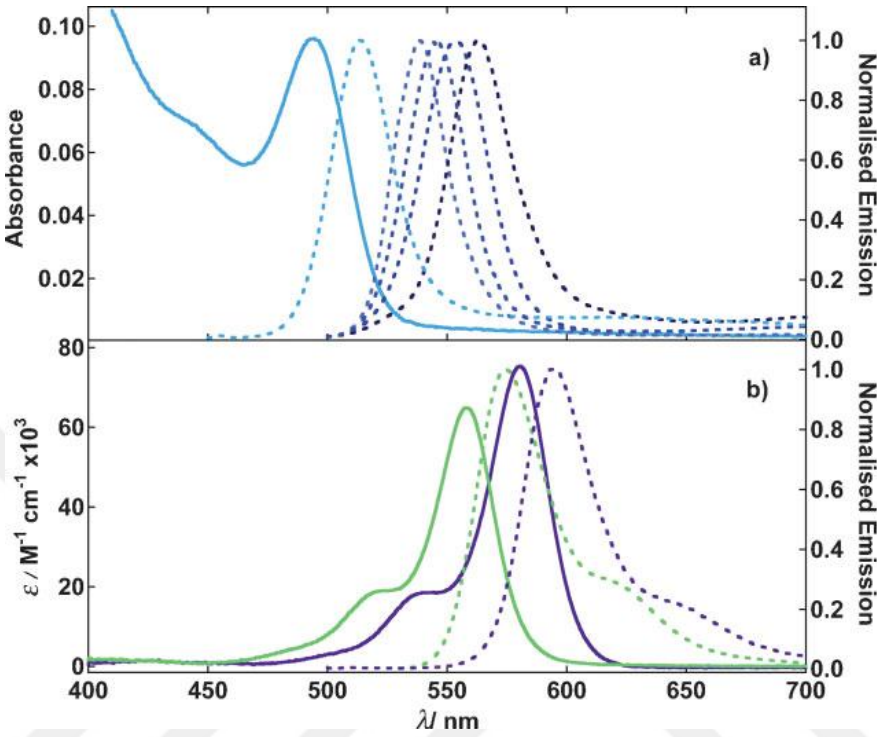
Şekil 2.3.CdSe nanokristallerin üzerine boya adsorpsiyonu a)Texas kırmızı C5 b) Lissamine Rodamin B etilendiamin Reaksiyon Şeması (M. ve ark 2008)

Nanokristaller boyut-bağımlı bant boşluklarına doğru uzanarak görünür spektral bölgesi boyunca büyük bir absorpsiyon (emilim) kesitine sahipken, LRhBen ve $TexRedC_5$ boyaları 400 nm’ de seçici taşmayı sağlayarak 400-450 nm civarında optik olarak saydamlaşır. Bu çalışmada, enerji donörünün verimliliği organik boya olarak Texas Red Cadavarine ($TexRedC_5$) ve Lissamine Rhodamine B Etilendiamin (LRhBen) ile CdSe tabanlı nanokristaller nanokristal arasındaki verimliliği göstermektedir (M. ve ark 2008).

Şekil 2.4.’daki çalışmada yüzey moleküler baskılama süreci aracılığıyla, CdSe kuantum noktaları gömülü silis nanoküreciklerin yüzeyinde MIP tabakasının bağlanarak geliştirildiği moleküler baskılı polimer(MIP) tabanlı floresan nanosensörü içermektedir (Li ve ark 2010).

Yüksek lüminesans nanokristalleri olarak yarıiletken kuantum noktaları (QDS) flor ışıldama bozulmasına güçlü dirençleri ve geniş eksitastonda (uyarma) keskin/

şiddetli emisyon gibi eşsiz optik ve elektronik özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük dikkat çekmektedir (Bruchez ve ark 1998).



Şekil 2.4. LRhBen ve TexRedC5 boyalarının CdSe tabanlı nanokristal üzerindeki absorsiyon ölçümleri (M. ve ark 2008)

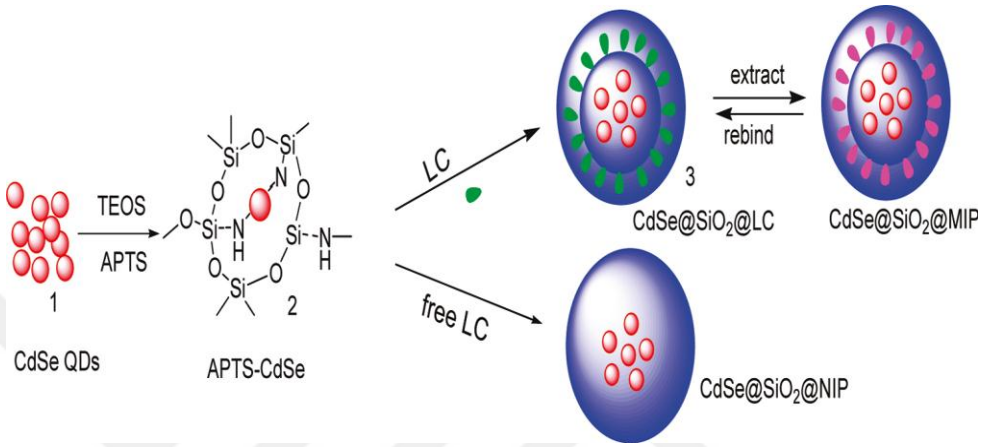
CdS QDs'yi Zn(II) ve Cu(II) iyonlarını sulu ortam içinde tespit etmek için kimyasal sensör olarak ilk pratik kullanımı belirtildiğinden beri, çok sayıda QD tabanlı sensörler rapor edilmiştir (Chen ve Rosenzweig 2002). Örneğin, sulu solüsyonda K^+ tarafına doğru algılama ünitesi olarak işlevselleştirilmiş CdSe / ZnS QDS' i sentezlemiştir (Shi ve ark 2006, Liu ve ark 2013).

QD' nin pek çok modifikasyonu içerisinde, birkaç yıldır, QDs' nin silika ya eklenmesi oldukça dikkat çekmiştir (Darbandi ve ark 2005). Silika, çevredeki oksijenin yayılması kadar fotoeksitasyon kaynaklı yük taşıyıcılarının yayılmasını engellediğinden, inert madde olarak iyi bir seçenektir (Y. ve Y. 2005).

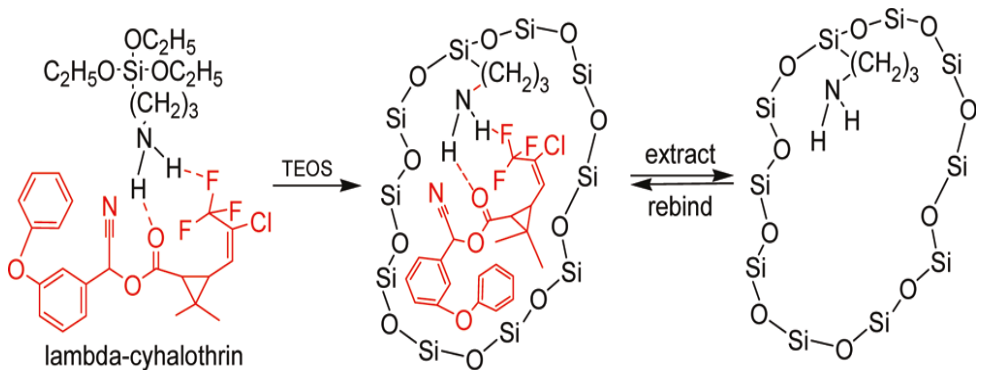
Moleküler baskılama, belirli bir kimyasal için seçici bir bağlanma sitesi yapmak için kullanılan bir tekniktir. Stabilite, preparasyon kolaylığı ve düşük maliyetli olması moleküler baskılı materyalleri bilhassa cazip hale getirmiştir (Gao ve ark 2007). (Zhong ve ark 2003), 2, 4, 6-trinitrotoluen (TNT)-baskılı silika nanoparçacıkları, TNT için yüksek yoğunluklu absorpsiyonla sentezlemiştir. Moleküler baskılama tekniği silika

küre yüzeyine yapay reseptör kısımları tanıtmak için güçlü bir araç olacağına inanmak mantıklıdır.

Bu çalışmada, QDS gömülü silika nanoküre yüzeyinde moleküler tanıma sitelerinin oluşumu anlatılmaktadır. Şekil 2.5.'de, çözücü ekstraksiyonu ile kaldırıldığında, MIP temelli silika nanokürecikler hedef molekül, (LC)' i seçici bir şekilde yeniden bağlama yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir (Zhong ve ark 2003).



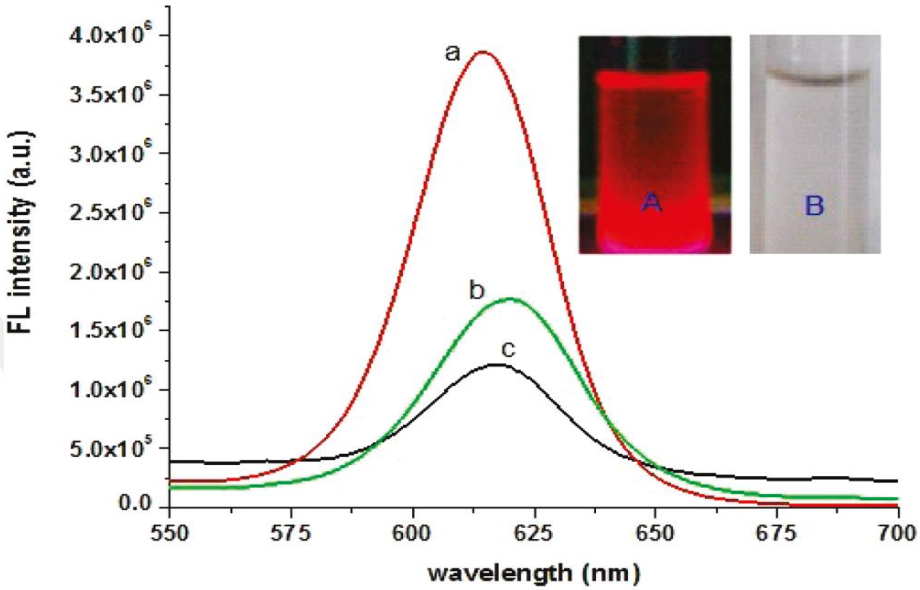
Şekil 2.5. CdSe kuantum noktaları gömülü LC-baskılı silika nanoküre moleküler baskılama işlemi için şematik gösterimi (Zhong ve ark 2003)



Şekil 2.6. Hidrojen bağı reaksiyonu yoluyla bir silis matrisinde LC nin moleküler baskılama mekanızması şematik gösterimi (Zhong ve ark 2003)

CdSe QDs gömülü Silika nanoküre yüzeyinde, moleküler tanılama bölgesi oluşumu için basit bir yöntem geliştirilmiştir. Silika kabuğu sentez işlemi esnasında şablonun fonksiyonel gruplarla etkileşimi temin etmek için kullanılmıştır. Şablon, çözücü ekstraksiyonu ile ayrıldığı zaman, baskılı bağlanma yerleri, seçici hedef molekülün yeniden bağlama yeteneğine sahip nano partiküler malzemede kalmıştır.

Sentezlenen CdSe-SiO_2-MIP, LC' nin optik tanınması için çok hassas ışıldama probu olarak kullanıma sokulmuştur. Sentezlenen nanopartiküller tarafından yayılan lüminesansa su verilmesi ile düşük LC determinasyonunu (kararlılığını) sağlar. Şekil 2.7.' da suda CdSe-SiO_2-MIP ın dalga boyu grafiği gösterilmiştir ve UV lamba altında kırmızı olduğu görülmüştür (Zhong ve ark 2003).



Şekil 2.7. Fotolüminesans spektrumları (a) kloroform içinde CdSeQDs,(b) CdSe / SiO_2/ MIP ve (c) CdSe/ SiO_2 tutma çizgisini oluşturur. Floresans (A) Suda MIP CdSe ve SiO_2 UV ışığı ışıması altında (A) Oda ışık altında (B) görüntüsü (Zhong ve ark 2003)

2.2. Kuantum Nanokristallerin Biyoteknolojik Uygulamalar

Benzersiz optik özelliklere sahip nano materyallerin hazırlanmasıyla, hastalıkların teşhisi, gen tedavisi gibi farklı uygulamalarda kullanmaya başlamışlardır. Biyomateryallere yarı iletken kuantum nanoparçacıklar veya metal nanokristallerin ilavesiyle tıp alanındaki biyo fotoniklerin ve görüntülemenin önemini artırmıştır (Wang ve ark 2004). Kuantum nano parçacıklar özellikle biyo görüntülemede mükemmel optik özelliklerinden dolayı işaretleyici olarak kullanılırlar. Yapılan çalışmalar da bu yönde olup amaç, suda çözünebilen kuantum nanoparçacıklar sentezlemek ve benzersiz optik özelliklere sahip kuantum nanoparçacıkları hücreler için biyo görüntüleme uygulamalarında kullanmaktadır (Sharma ve ark 2006).

Amaca yönelik ilaç salınımı hedef hücrelerin hidrofob özelliklerinden ve enzim yıkımından korunamadığı için etkilerini istenilen şekilde gösterememektedir. İlaçların istenilen süre etki gösterememesi ve etkisini tüm vücutta göstermesi istenmeyen

sonuçlara sebep olmaktadır. Ayrıca vücuttaki bariyerleri aşıp hedef alana ulaşamamasıda söz konusudur. Hazırlanan nanopartiküller, anatomik ve biyolojik bariyerleri kan damarları, beyin zarı, solunum sistemindeki bronşlar ve deriden geçebilir ve ilaçların istenilen hedef dokuya ulaştırılmasını sağlar. Nanoboyutta üretilebilen cihazlarla ilaçların fonksiyonu arttırılıp yeni özellikler kazandırılabilir. İlaçların toksisitesi azaltabilir ve daha verimli hale gelebilirler. Proteinler, peptitler ve nükleik asitlerin hedef doku tiplerine bağlanması için modifiye edilebilirler. Yüzey özellikleri immün sistem tarafından tanınmaları için modifiye edilebilirler.

Suda çözünebilir hale getirilebilen nanoparçacıkların hücre zarından geçebilecek uygun ligandlar bağlanarak hücre duvarından girmesi mümkün hale getirilebilir. Böylece canlı hücre görüntüleme yapılabilir (Irvine 2011).

Kuvantum noktacıklarını kullanarak hücre yüzeyinde bağlayan ve hücrenin içerisine alınmasını artıran bir proteinin hücre içerisinde hem hangi kompartmente yönlendirildiğini hem de nasıl DNA-protein etkileşiminin yer aldığını konfokal mikroskobu ile izlenebilmektedir (Sharma ve ark 2006).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Kadmiyum oksit (CdO, %99,99), Oleik asit (OA, $C_{14}H_{28}O_2$, %90), Trioktilfosfin oksit (TOPO, $C_{24}H_{51}OP$, %97), Oleilamin (OLA, $C_{18}H_{37}N$, %70), 1-Oktadesen (ODE, $C_{18}H_{36}$, %95), Trioktilfosfin (TOP,$C_{24}H_{51}P$, %97), Kloroform (C_6H_5Cl, %99), Toluen (C_6H_5-CH_3, %99,9), Selenyum (Se, %99,99), Etanol (C_2H_5OH, %99,5), Aseton (C_3H_6O, %99,5), Hekzan (C_6H_{14}, %95), Metanol (CH_3OH, %99,8), 2-propanol (C_3H_7OH, %99,5) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Kitosan (Orta moleküler ağırlıkta) Sigma-Aldrich, Asetik asit (%60), Glutaraldehit (%25), Metanol ve NaOH Merck firmasından temin edilmiştir

3.2. Kullanılan Cihazlar

Hazırlanan nanokrsitallerin yapı aydınlatmasında Bruker New Advance D8 ve Rigaku marka X ışınları difraktometresi, Küçük Açı X ışınları Saçılması (XRD-SAXS), Jeol Marka Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) teknikleri kullanılmıştır. Optik absorpsiyon ve fluoresans çalışmaları ise Perkin Elmer marka UV-Görünür bölge ve flüoresans spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Nanokristalleri ve hazırlanan mikrokapsüllerin floresans emisyonu verdiğini göstermek için 365 nm dalga boylu UV lamba kullanılmıştır. Çözeltideki krom miktarları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (Contr AA 300, Analytik Jena) ile tayin edilmiştir.

3.3. Nano Kristal Sentezi

3.3.1. CdSe sentezi

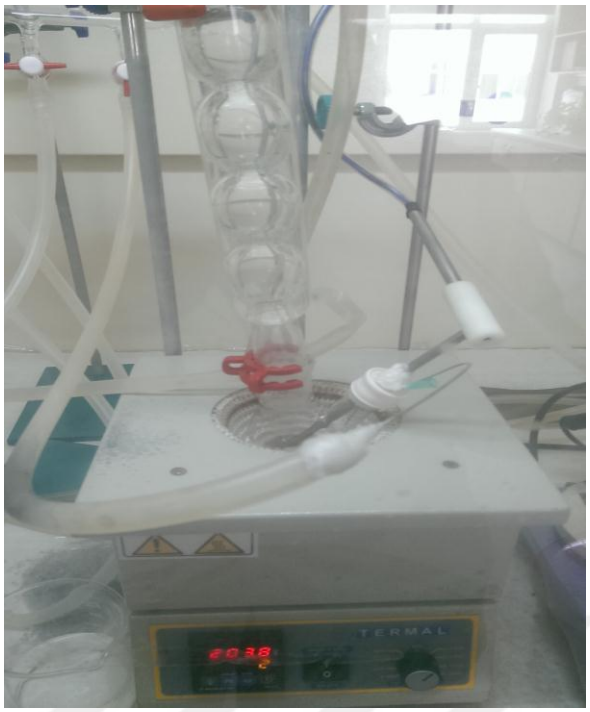
Nanokristal yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentezlenmiştir. Hava içermeyen (oksijensiz) ve yüksek sıcaklıkta enjeksiyon ile sentez yapılmıştır. Cd metali katyonik başlatıcı olarak, Se, Te ve S gibi kalkojen elementlerde anyonik başlatıcı olarak kullanılır. Kalkojenlerin çözeltileri ise yüksek sıcaklıkta kullanılabilen yüzey aktif maddeler aracılığı ile çözdürülerek hazırlanır ve daha sonra ortama eklenerek reaksiyon gerçekleştirilir.

Yüksek sıcaklığa dayanıklı yüzey aktif madde ortama eklenerek reaksiyon gerçekleşir. Şekil 3.1. ‘de iki boyunlu balon içerisine CdO (6,42 mg, 0,05 mol), OA (0,2 mmol), TOPO (0,5 g), OLA (1mL), 3 mL ODE geri soğutucu altında 1,5 saat 150 °C de azot gazı altında karıştırılmıştır.



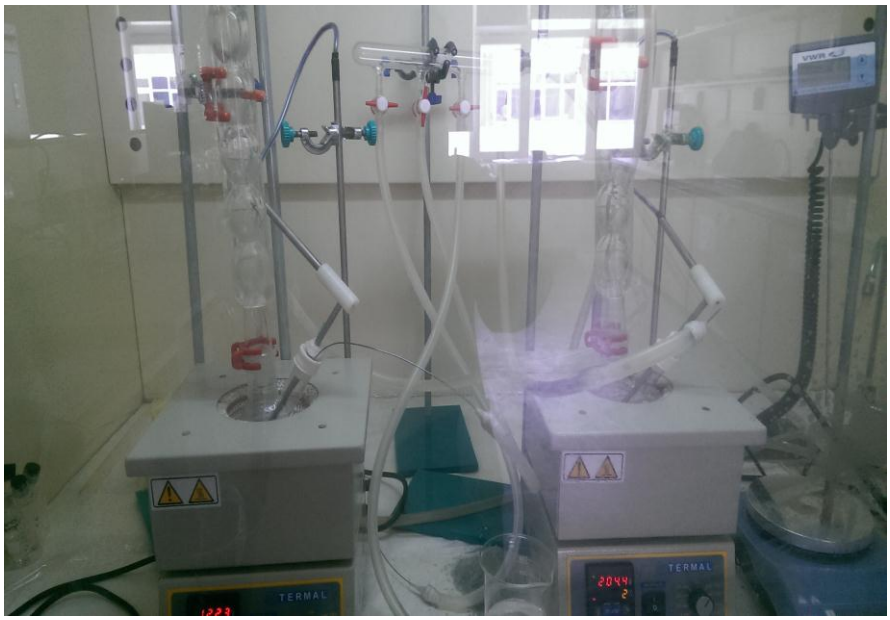
Şekil 3.1. CdSe eldesinde 1. Deney düzeneği

Şekil 3.2.’ de görülen deney düzeneğinde ise iki boyunlu balon içerisine Se (0,5 mmol), TOP (1 mL) ve 3 mL OLA geri soğutucu altında 1,5 saat 70 °C de azot gazı altında karıştırılmıştır.



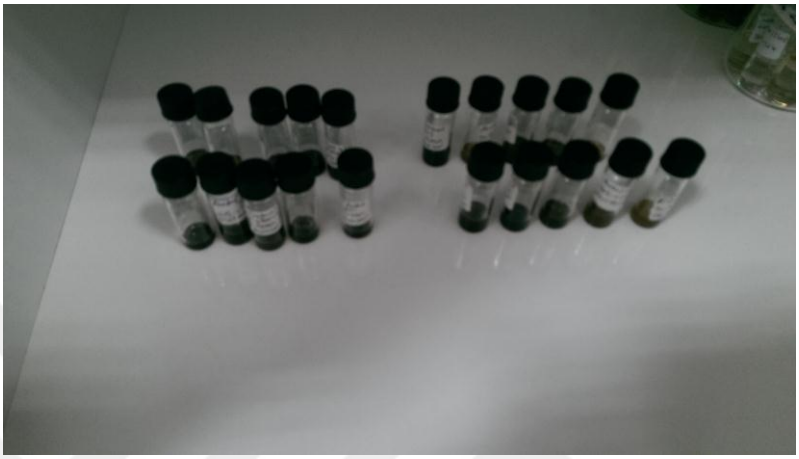
Şekil 3.2. CdSe eldesinde 2. Deney düzeneği

Se karışımı, CdO karışımına sıcaklık 150 °C dururken cam iğne ile enjekte edilir ve sıcaklık 285 °C ye çıkarılır. Bu sıcaklıkta 10, 20, 30, 40 sn tutularak reaksiyon sonlandırılır. Bu şekilde CdSe nanopartikülleri yüksek sıcaklıkta elde edilmiştir.



Şekil 3.3. CdSe yüksek sıcaklıkta eldesinin düzeneği

CdSe nanopartiküle 4 farklı çözücüde yıkama yapılmıştır. Bunlar; etanol(1/1), aseton(1/1), hekzan/metanol(1/2), 2-propanol/metanol(1/2) oranlarında her biri için 3 kez 5dk 5000 rpm devirde santrifüjlenmiştir. Yıkama işleminden sonra Şekil 3.4. 'de kurumaya bırakılmış ve jel halinde elde edilmiştir. Elde ettiğimiz CdSe nanopartikülü çözücülerinde çözdürülerek UV lamba altında turuncu renk gözlenmiştir.



Şekil 3.4. CdSe nanopartikülün kurumaya bırakıldıktan sonraki fotoğraf görüntüsü

3.4. CdSe Nanopartikülünün Karakterizasyon Yöntemleri

3.4.1. UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Kuantum nanokristallerin sentezi yapılırken kristal büyümelerini kontrol etmek gerekmektedir. Absorpsiyon bantlarının kırmızıya kaymasıyla açıklanabilir. Nanokristallerin hava, ışık ve nem hassasiyetleri gibi tayinlerde de bu teknik kullanılabilmektedir. UV-görünür bölge optik absorpsiyon ölçümleri kristallerin şekli veya yapısındaki bozukluklar hakkında kesin bilgi vermesede sentez esnasında parçacık boyut hızının kontrolü açısından kullanılması zorunlu olan bir tekniktir.

3.4.2. Flüoresans spektrumu

Floresans emisyonuna sahip olan nanokristallerin büyüme hızı flüoresans spektrumlarına bakılarak kontrol edilebilir. UV-Vis'dan farklı olarak kristal yüzeyinde bozukluk hakkında da yorum yapmamızı sağlar. Ayrıca flüoresans kuantum verimleri hesaplanarak, nanokristallerin kalitesi hakkında da yorumlayabiliriz.

3.4.3. X Işınları kırınımı (XRD)

XRD, kristalin kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak karakteristik X-ışınlarının kırınımıdır. XRD ile, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılabilir.

3.5. Kitosan İle Mikrokapsül Hazırlama

CdSe nanopartikül için elde edilen 10, 20, 30, 40 sn sürelerde oluşan CdSe ün turuncu emisyon verdiğini görülmüştür. Cr(VI) adsorpsiyonunda 40 sn de elde edilen CdSe nanopartikülü kullanılmıştır. Hekzan/metanolde yıkanan CdSe ve 2 propanol/ metanol yıkanan CdSe çözücülerinde dağıtılarak kitosan kapsül için hazırlanmıştır. 10 mg/1 mL oranında 10 mg hekzan metanol/ 1 mL kloroform, 10 mg 2 propanol metanol /hekzan çözücülerinde dağıtılmıştır ve CdSe içermeyen boş kitosan kapsüller de hazırlanmıştır. O-boş kapsül, 1-hekzan metanolle yıkanan CdSe, 2-2 propanol metanol yıkanan CdSe olmak üzere üç farklı kitosan kapsüller hazırlanmıştır.

Kitosan (3 g) %2'lik Asetik asit çözeltisine (150 mL) ilave edilerek 24 saat karıştırılarak çözülür. Kitosan çözeltisine CdSe nanokristalinin 1 mL toluen içindeki çözeltisi ilave edilerek homojen bir karışım hazırlanmıştır. Bu karışım, koagülasyon çözeltisine (1 litre için; 600 mL metanol, 400 mL su ve 120 g NaOH) damlatılarak mikrokapsüller hazırlanmıştır ve 24 saat bekletildikten sonra; süzülerek pH'sı nötral oluncaya kadar yıkanmıştır. Mikrokapsüllere çapraz bağlamanın gerçekleşmesi için 90 mL metanol ve 0,9 mL gluteraldehit ilave edilerek, 6 saat boyunca 70 °C'da geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Soğutulan mikrokapsüller saat camı üzerinde oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.6. Kesikli (Batch) Adsorpsiyon Çalışmaları

Cr(VI) stok çözeltisi $K_2Cr_2O_7$'ın deiyonize suda çözünmesiyle; istenen konsantrasyonlarda, seyreltilerek hazırlanmıştır. pH'sı 0,1 mol/L HCl ve 0,1 mol/L NaOH çözeltileri kullanılarak Thermo Orion 420A+ pH metre ile ayarlanmıştır. Mikrokapsüllere ait adsorpsiyon kapasiteleri, başlangıç metal iyonu konsantrasyonları, pH, zaman ve adsorban dozunun adsorpsiyona etkileri Batch metoduna göre Cr(VI)

iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışmasında araştırılmıştır. Adsorpsiyondan sonra mavi bant filtre kağıdı ile süzülüp çözeltideki krom miktarları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (ContrAA 300, Analytik Jena) ile tayin edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Yarı İletken Nanokristallerin Optik ve Yapısal Analiz Sonuçları

4.1.1. CdSe Nanokristallerinin Optik Analizleri

Nanokristallerin sentezleri yapılırken kristallerin büyüklüklerini kontrol etmek için optik analizleri yapılmış bunun için de absorpsiyon ve floresans spektrumları takip edilmiştir. Farklı çözücülerde yıkanan nanokristallerin zaman bağlı olarak dalga boyları da değişmektedir. Nanokristallerin boyutlarına bakılarak absorpsiyon ve floresans spektrumları da dalga boylarında turuncu bölgeye doğru kaymaktadır.

4.1.1.1. Optik Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu Analizleri

Elde edilen nanokristallerin optik ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. CdSe nanokristalleri ile hazırlanmış çözeltilerin gün ışığı ve UV lamba altındaki görüntüleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Nanokristallerin çözeltileri gün ışığı altında renkli görünürken, UV lamba ile uyarıldığında turuncu renkte emisyon verdikleri ve reaksiyon süresinin uzaması ile emisyon şiddetinde de artış olduğu gözlenmiştir.

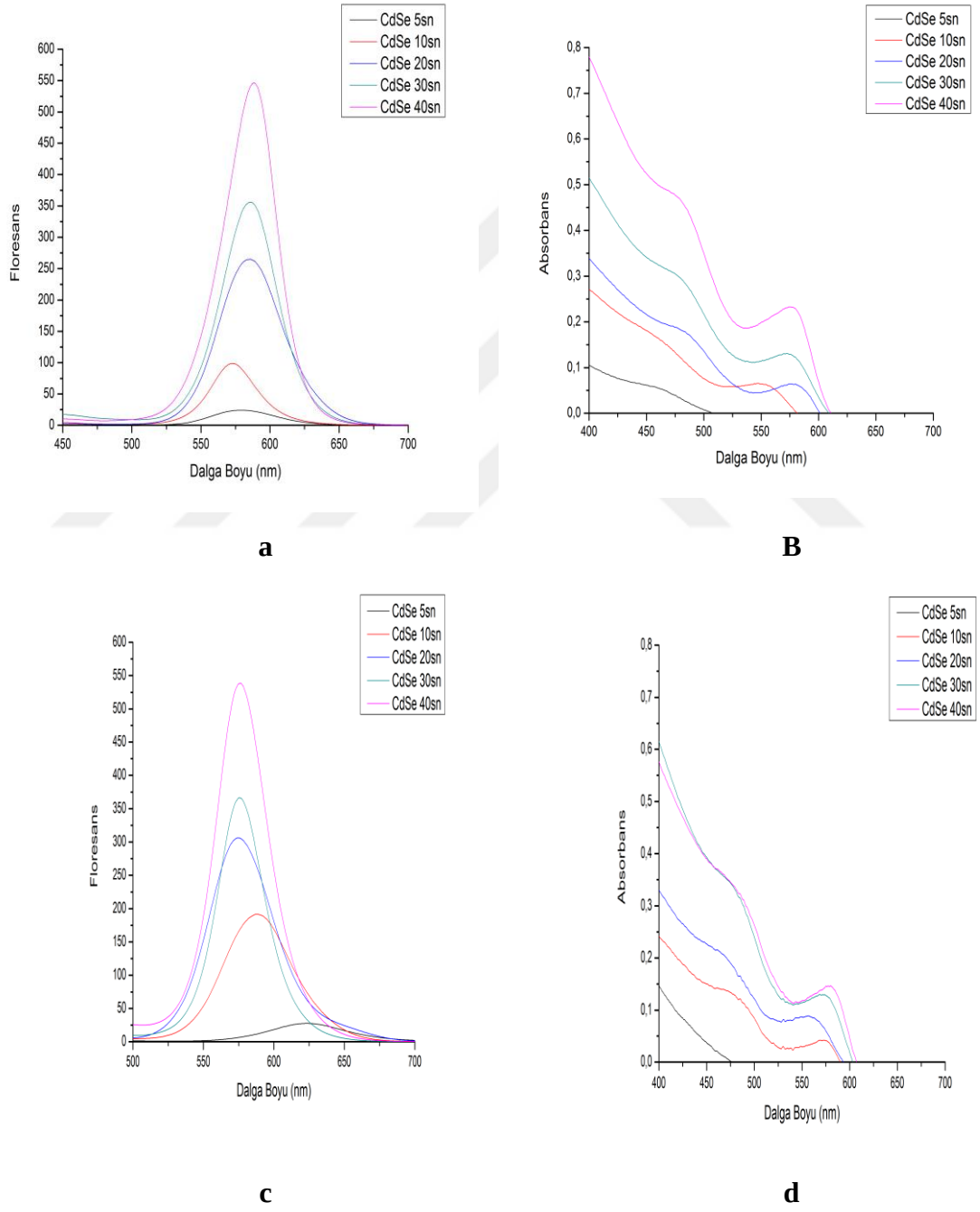


a **B**

Şekil 4.1. CdSe nanokristal çözeltileri; a) Gün ışığında, b) UV lamba altındaki görüntüleri (soldan sağa doğru 5, 10, 20, 30, 40 sn'lerde reaksiyon ortamından alınan nanokristal çözeltileri)

Bu tez çalışmasında nanokristallerin eldesi sırasında reaksiyon ortamı belirli zaman aralıklarında sonlandırılarak alınan numunelerle absorpsiyon ve floresans spektrumu ölçümleri yapılmıştır. Nanokristal sentezi sırasında kristallerin büyümesini

kontrollü bir şekilde sağlamak amacıyla belirli zaman aralıklarıyla reaksiyon sonlandırılarak UV-Görünür bölge absorpsiyon ve flüoresans spektrumları ölçülerek bu sayede reaksiyon gidişatı hakkında bilgi elde edilmiştir. CdSe eldesinde 2 propanol–metanol ve hekzan-metanol çözücülerinde yıkanan partikülün floresans ve absorbans değerleri Şekil 4.2'de 500-650 nm reaksiyon süresi arttıkça emisyon pik şiddetleri artış göstermiş, pik genişlikleri daha da daralmış ve pikler kırmızı bölgeye doğru kaymıştır.



Şekil 4.2. CdSe nanokristallerinin; 2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan; **a)**Floresans ve **b)** Absorbans spektrumları. Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan; **c)**Floresans ve **d)** Absorbans spektrumları.

Şekil 4.2'deki durum kristal yapıların zamanla büyüdüğünün göstergesidir. Aynı şekilde absorsiyon pikleri de kırmızı bölgeye doğru kayma göstermiş ve pikler reaksiyon süresi uzadıkça daha da belirgin tepe noktası vermiştir. Bu durum, 10 sn'lik bir senteze göre 40 sn'de gerçekleştirilen bir sentezde oluşan kristallerin yüzeylerinin daha düzgün ve yüzey hatasının daha az olduğunu göstermektedir. CdSe nanokristalleri sentezlendikten sonra ortamdaki fazla olan reaktiflerin giderilmesi için yıkama işlemi yapılmıştır. Bunun için 2 farklı çözücü karışımı (propanol/metanol ve hekzan/metanol) kullanılmıştır. 2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan CdSe nanokristallerinin floresans spektrumuna göre emisyon piklerinde çok küçük bir miktarda sağa kayma gözlenmiş bu parçacık boyutunun bir miktar daha arttığını göstermiştir. CdSe nanokristalleri hekzan/metanol karışımı ile yıkandığında ise emisyon pikleri 5 sn'den 20 sn'lik senteze kadar sola kaymış ve sonrasında piklerin tepe noktasında değişme olmamıştır. Sonuç olarak bu durum farklı çözücüler kullanıldığında parçacık boyutunun değişebileceğini göstermektedir.

4.1.2. CdTe Nanokristallerinin Yapısal Analizleri

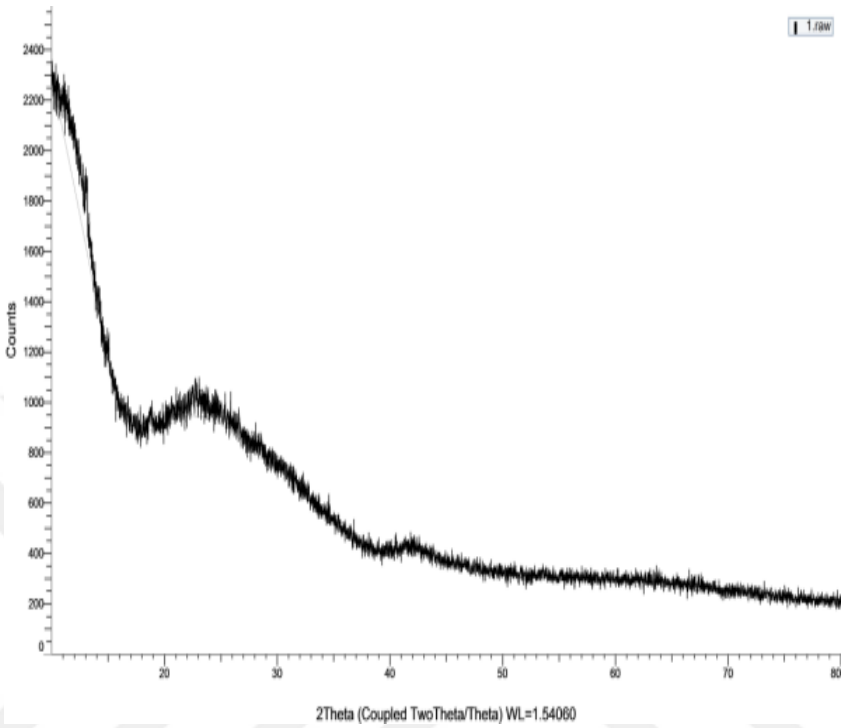
4.1.2.1. X- ışınları Difraksiyon Analizleri

CdSe nanokristallerinin yapısal analizi için X ışınları saçılım spektrumları Şekil 4.3.'te gösterilmektedir. 2-propanol/metanolle yıkanan CdSe nanokristalleri, hekzan/metanolle yıkananlara göre daha az saçılma göstermektedir. Oluşan parçacıkların boyutları yaklaşık 3nm civarındadır. Kristal yapıları literatürle uyumludur (Yu ve ark 2012, Zhang ve ark 2014).

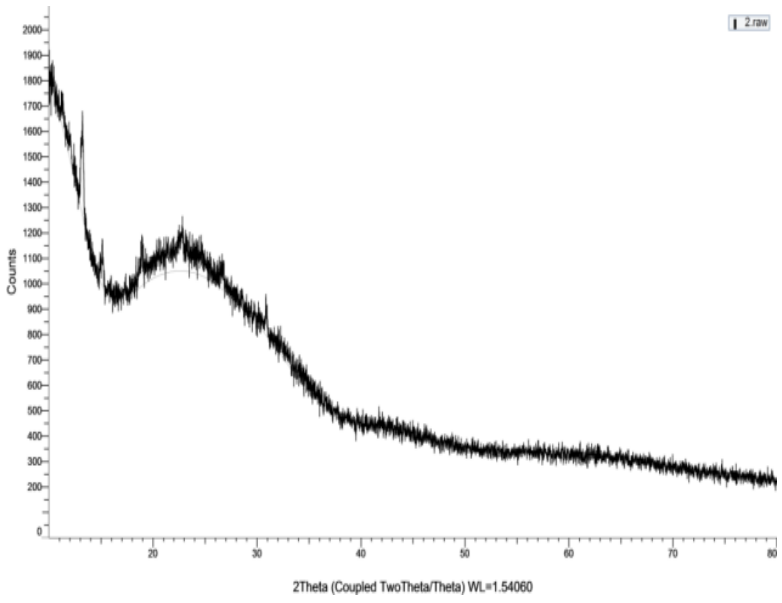
4.1.2.2. HR-TEM Analizleri

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri nanokristallerin yapısal analizleri açısından çok önemli alternatif bir diğer yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen şekillerden kristal büyüklüğü, kristalin şekli ve hatta düzenli bir yapı gösterip göstermediği kolaylıkla tayin edilebilmektedir. Yöntemin çok pahalı olması sebebiyle elde edilen bütün örnekler yerine belli başlı elde edilen kristallerin analizi üzerinde durulmuştur. Elde edilen nanokristallerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4 de (a) ve (b)'de 2-propanol/metanol ile yıkanan nanokristaller, Şekil 4.4. de (c) ve (d) de ise hekzan/metanol karışımı ile yıkanan nanokristallerin TEM görüntüleri vardır. Şekillerden anlaşıldığı gibi parmak izi

şeklinde görülen nanokristallerin boyutları yaklaşık 3 nm'dir. Elde edilen TEM sonuçlarına dayanarak kristallerin parçacık boyutu dağılımının oldukça dar bir aralıkta ve homojen olduğunu söylemek mümkündür.

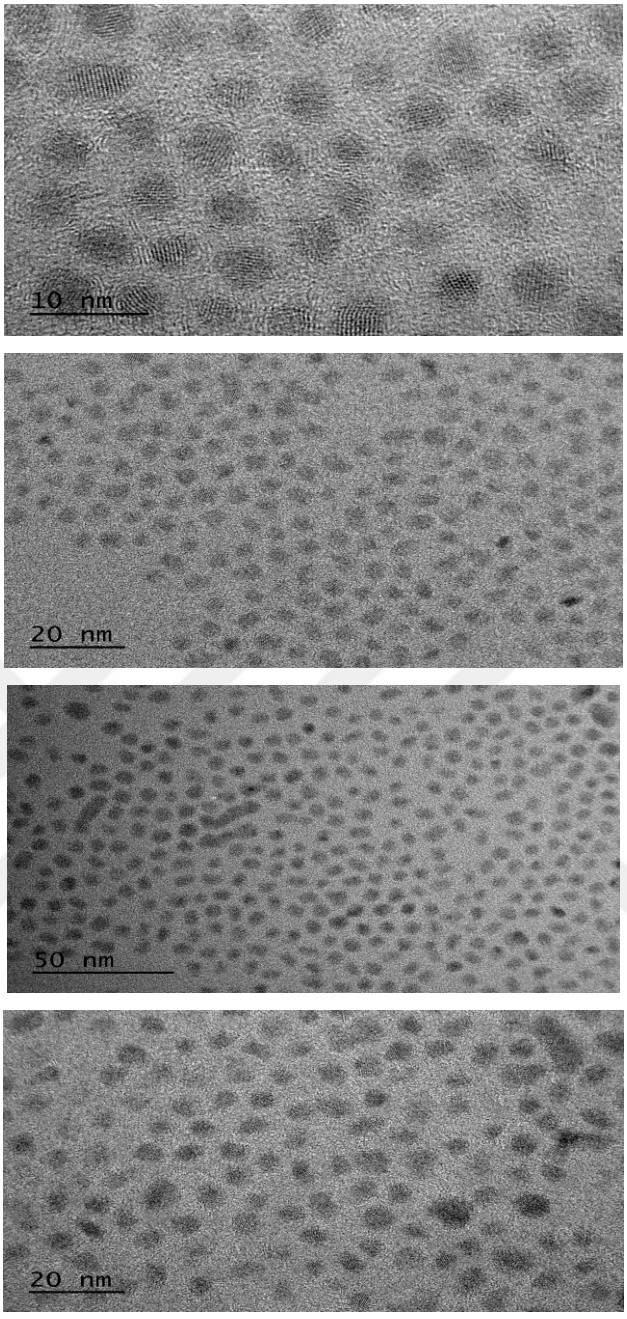


a



b

Şekil 4.3.CdSe nanokristallerinin XRD spektrumu; **a)**2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan; **b)** Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan



Şekil 4.4.. **a)** ve **b)** 2-propanol/metanol karışımı ile yıkanan, **c)** ve **d**) hekzan/metanol karışımı ile yıkanan CdSe nanokristallerinin TEM görüntüleri.

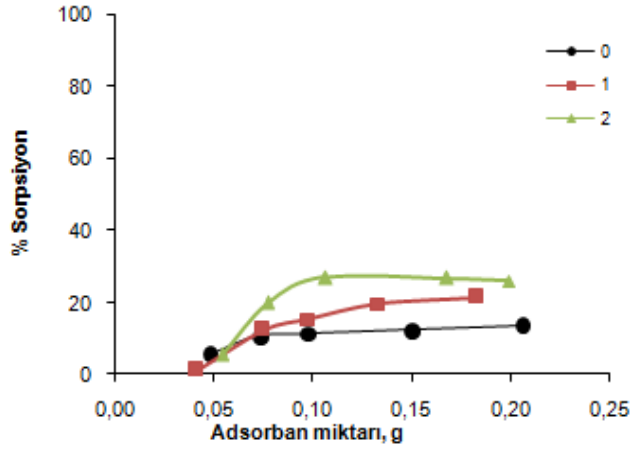
4.2. Mikrokapsüllerle Cr(VI) Giderimi

4.2.1. Adsorban Miktarının Etkisi

0,0500; 0,0750; 0,1000; 0,1500 ve 0,2000 g olarak tartılan mikrokapsüller ayrı ayrı şişelenip 10 mg L^{-1} 25 mL Cr(VI) metal çözeltisinden şişelere ilave edilerek 25

°C'de inkübatörde 200 rpm de 6 saat çalkalanmıştır. Çalkalama sonrasında mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Süzüntülerin metal analizleri Contra AA 300'de yapılmıştır. Mikrokapsüller tarafından tutulan metal miktarı ile çözelti fazında kalan metal miktarının toplamının başlangıçta mikrokapsüllerle ilave edilen metal konsantrasyona eşit olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta, bir plato değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. Cr(VI) iyonlarının adsorbanlar tarafından % sorpsiyonu belli bir adsorban miktarına (yaklaşık 0,1000 g) kadar artmıştır. 0,10 gram adsorban miktarı 10 mg L^{-1} Cr(VI) çözeltisi için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Cr(VI) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla 2 > 1 > 0 şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Cr(VI) iyonunun adsorpsiyon kapasitesi 0-Boş kapsül için 11,22; 1-Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan için 15,35; 2-2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan için ise 26.,82 mg / g olarak hesaplanmıştır.

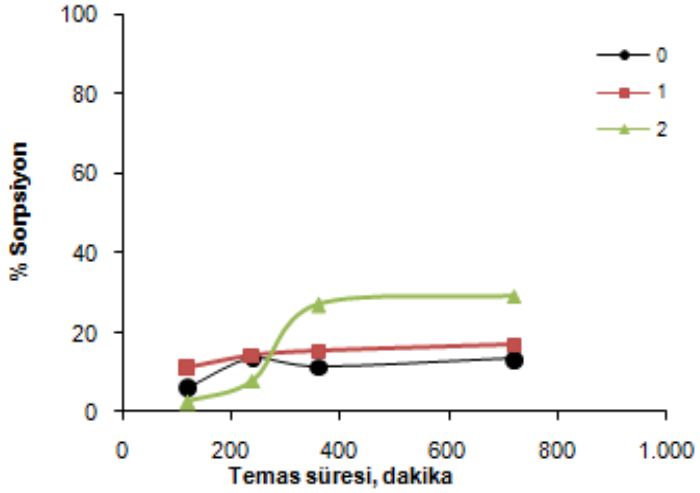


Şekil 4.5. Mikrokapsüllerin Cr(VI) giderimi üzerine adsorban miktarının etkisi (Cr(VI) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,41, sıcaklık: 25 °C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 6 saat)
0-Boş kapsül; **1**- Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan; **2**- 2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan

4.2.2. Temas Süresi

0,1000 g olarak tartılan mikrokapsüller ayrı ayrı şişelenip 10 mg L^{-1} 25 mL Cr(VI) metal çözeltisinden şişelere ilave edilerek 25 °C'de inkübatörde 200 rpm de 2, 4, 6 ve 12 saat çalkalanmıştır. Çalkalama sonrasında mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Süzüntülerin metal analizleri Contra AA 300'de yapılmıştır. Şekil 6'da

grafik incelendiğinde, 6 saate kadar olan temas sürelerinde adsorplanan metal miktarı giderek artmakta, ancak 6 saat sonrasındaki ölçümlerde temas süresinin etkin olmadığı görülmektedir. Başlangıçta hızla artan adsorpsiyon gözlenmesi, adsorbanların geniş yüzey alanına sahip ve adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması nedeniyle Cr(VI) iyonlarının kolayca etkileşebilmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri Cr(VI) iyonlarıyla tutuldukça, adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru taşınmasıyla tutunma meydana gelir ve belli bir süre sonra dengeye gelecektir (Arslan ve Pehlivan 2007).

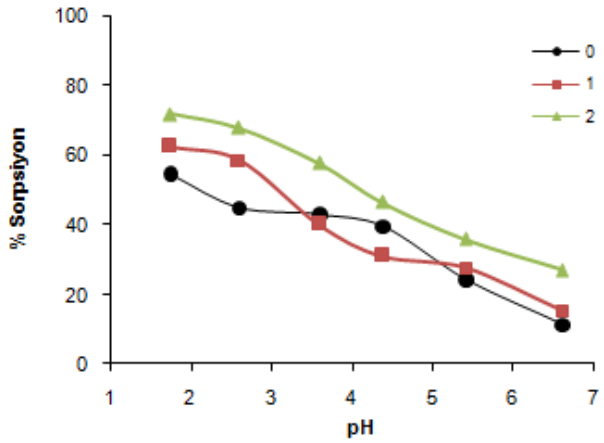


Şekil 4.6. Mikrokapsüllerin Cr(VI) giderimi üzerine temas süresinin etkisi(Cr(VI) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, adsorban miktarı: 0,1000 g, pH: 5,41, sıcaklık: 25 °C, karıştırma oranı: 200 rpm)
0-Boş kapsül; **1**- Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan; **2**- 2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan

4.2.3. pH Etkisi

Ortamın pH'ına bağlı olarak adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için Cr(VI) iyonlarının hidrojen iyonları arasında bir yarışma söz konusu olup metalin çökmesi veya hidrolizi sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişecektir. Ayrıca adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türlerde değişecektir. Bu temel nedenlerden dolayı farklı pH değerlerinde Cr(VI) gideriminin pH etkisini incelemek amacıyla Cr(VI) metal çözeltisinin farklı pH'larda çözeltisi 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl kullanılarak değiştirilmiştir (pH: 1,75, 2,60, 3,60, 4,38, 5,41, 6,60). Sonuçlar pH değişimine karşı % sorpsiyon değerleriyle grafiklendirilmiştir (Şekil4.7.)

Kitosan mikrokapsüllerin metal tutma miktarı ortamın pH'sından çok etkilenmektedir. Kuvvetli asidik ortamda, adsorplanan metal katyonlarının kitosandan desorplandığı ve bazik ortamlarda ise metal katyonlarının hidroksitleri halinde çöktüğü görülmüştür (Sargın ve ark 2015). Şekil 4.7'den görüldüğü gibi, pH 1,75'de Cr(VI) iyonunun adsorpsiyon kapasitesi 0-Boş kapsül için 54,73; 1-Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan için 62.,22; 2-2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan için ise 71,57 mg / g olarak Cr(VI) giderilirken bu oran pH 6.60'da 0-Boş kapsül için 11,22; 1-Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan için 15,35; 2-2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan için ise 26,82 mg / g olarak Cr(VI) giderimine düşmektedir. Cr(VI) giderimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorblanan krom miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, çözelti ortamında fazla OH^- iyonunun bulunması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile açıklanabilir. Ortamda Cr(VI) türlerinin $HCrO_4^-$ ve CrO_4^{2-} olduğu bilinmektedir, pH 4'ün altındaki değerlerde $HCrO_4^-$ baskın olduğunu söyleyebiliriz (Arslan ve Pehlivan 2007).



Şekil 4.7. Mikrokapsüllerin Cr(VI) giderimi üzerine pH'nın etkisi (Cr(VI) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, adsorban miktarı: 0,1000 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 6 saat)
0-Boş kapsül; **1**- Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan; **2**- 2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan

4.2.4. Konsantrasyon Etkisi

Farklı başlangıç konsantrasyonlar ile Cr(VI) gideriminde ulaşılan denge konsantrasyonları belirlenerek birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı Freundlich ve Langmuir izotermleri ile açıklanabilecektir. Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla; mikrokapsüller 0,1000'er gram tartılarak; 100 mg L^{-1} hazırlanan stok Cr(VI) çözeltisinden, 2, 4, 8, 10 ve 12 mg L^{-1} konsantrasyonlarda pH: 1,75'e

ayarlanmış çözeltiler hazırlanarak, mikrokapsül tartılmış şişelere 25 mL ilave edilerek ve çalkalamalı inkübatörde 6 saat 25 ^{o}C' de çalkalanmıştır. Süzüntülerden metal analizleri Contra AA'da ölçülmüştür.

Adsorpsiyon izotermleri bir gram adsorban tarafından adsorplanan Cr(VI) miktarına karşı çözeltide kalan metal miktarı grafiklendirerek elde edilmiştir. Adsorban fazında tutulan metal iyonu konsantrasyonları aşağıdaki Denklem (1) ile hesaplanmıştır.

$$q = (C_0 - C)\,{}^{V}/_{W} \qquad (1)$$

Formülde C_0 (mmol/L) ve C (mmol/L) sırasıyla sulu fazdaki baslangıç ve denge konsantrasyonlarını göstermektedir. V (L) sulu fazın hacmi, W (g) ise kuru adsorban kütlesidir(Arslan ve Pehlivan 2007, Sargın ve ark 2015).

Mikrokapsüllerin bir gram adsorbanın tuttuğu miktarının mmol / g cinsinden değeri Tablo 1'de sırasıyla pH 1,75'de 0-Boş kapsül için 54,3; 1-Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan için 62.22; 2-2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan için ise 71,57 mg / g olarak Cr(VI) giderimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmaya göre sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonları kullanılan mikrokapsüller ile giderilebilir.

Tablo 4.1. Mikrokapsüllerin Cr(VI) iyon sorpsiyonu için freundlich ve Langmuir parametreleri

Cr(VI)	**Freundlich İzoterm parametresi**			**Langmuir İzoterm parametresi**		
	$logq_e = logk + \frac{1}{n} logC_e$			$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_b A_s} + (\frac{1}{A_s})C_e$		
	$logq_e vs. logC_e$			$\left({}^{C_e}/_{q_e}\right) vs. C_e$		
	k	***n***	**R^2**	***A_s***	***K_b***	**R^2**
0	25,351	0,903	0,982	14,706	151,607	0,803
1	59,841	0,786	0,987	2,591	26,986	0,992
2	727,780	0,550	0,970	0,589	4,826	0,968

0.Boş kapsül; **1**- Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan; **2**- 2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanandır.

Freundlich İzotermleri için, *k* ve *n* parametreleri; Langmuir İzotermleri için ise A_s ve K_b parametreleri hesaplanmıştır (Arslan ve Pehlivan 2007, Sargın ve ark 2015). Freundlich izotermindeki *k* adsorpsiyon kapasitesini gösterirken *n*sabit bir

değerdir.Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir Adsorpsiyon İzotermlerine uygunluk göstermektedir. Düşük Cr(VI) konsantrasyonundaki çözeltilerde metalin kitosanlar tarafından adsorpsiyonunun hem fiziksel ve hem de kimyasal olarak gerçekleştiği, fiziksel adsorpsiyonun daha etkili olduğu, derişik çözeltilerde ise kimyasal adsorpsiyon ile adsorplandığı, adsorpsiyon bulgularının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu söylenebilir. Langmuir izotermi, partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu kabul eder. Hesaplanan korelasyon katsayılarından Langmuir izoterminin1-Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan adsorbanı ile gerçekleştirilmiş Cr(VI) iyonunun uzaklaştırma işlemini tanımlamaya daha uygun olduğu görülmektedir. Literatürde verilen Cr(VI) gideriminde kullanılan farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Genel olarak, sonuçlar incelendiğinde 2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan CdSe nanokristallerini içeren kitosan mikrokapsüllerin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 71,57 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Farklı adsorbanlar kullanarak Cr(VI) için adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Literatür
Linyit	47,8	(Nakano ve ark 2001)
Hümik asit (Ilgın, Beyşehir, Ermenek)	28,6; 33,3; 20,8	(Arslan ve ark 2010)
Aktif karbon	30,2	(Arslan ve ark 2010)
Kitosan	54,5	(Kocak ve ark 2011)
Ceviz, Fındık ve Badem kabukları	8,01; 8,28; 3,40	(Pehlivan ve Altun 2008)
İyon değiştiriciler (Lewatit MP 64, Lewatit MP 500)	20,8; 21,3	(Pehlivan ve Cetin 2009)
0-Boş kapsül; **1**- Hekzan/metanol çözücüsüyle yıkanan; **2**- 2-propanol/metanol çözücüsüyle yıkanan.	54,30; 62,22; 71,57	Bu çalışmada

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hazırlanan mikrokapsülllerin fiziksel yapısı (porozite, yüzey alanı gibi), sorbent miktarı, iyon özellikleri (atomik/iyonik yarıçapları), metal türlerinin başlangıç konsantrasyonları, sterik etkiler, şelat oluşturma hızı ve elbetteki aktif adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonlarının ilgisi gibi parametrelerdir. Bu yüzden adsorpsiyon hızlarını diğer yayınlarda bulunanlarla karşılaştırmak çok güçtür.

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile ağır metal temelli CdSe nanokristalleri sentezlenmiş ve kitosan katkılı mikrokapsüllerin hazırlanması ile yeni bir nanokompozit mikrokapsül adsorban maddenin sulardan Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. Bu amaçla mikrokapsüllerin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda gösterdiği performans çalışılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden adsorban madde miktarı, pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu çalışılmıştır.

Sentezlenen CdSe nanokristallerinin geçirimli elektron mikroskobu tekniği (TEM) ve X ışınları saçılım (XRD) ölçümleri ile yapısal analizleri yapılmıştır.

Hazırlanan mikrokapsüllerle Cr(VI) gideriminde verimli sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek giderim pH 1.75'de elde edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0.1000 gram olarak 25 mL çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gerekli temas süresi ise 6 saat olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) gideriminin azaldığı da görülmüştür. Derişik metal çözeltileri kullanıldığında elde edilen sonuçlar, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinin her ikisi üzerinde analiz edilmiş, ancak Langmuir adsorpsiyon izotermine daha çok uyduğu tespit edilmiştir. Kimyasal sorpsiyon daha çok olmaktadır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sabitlerden ve regrasyon katsayılarından sorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşmiştir. Adsorban olarak kullandığımız kitosanlar ile atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırma işlemlerinde diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında, kitosan mikrokapsüllerin adsorban olarak Cr(VI) iyonuna karşı seçimli olduğu görülmüştür.

Öneriler

Yapılan çalışmalardan görüleceği gibi, tabii ve sentetik adsorbanlar kullanmak suretiyle, sulardan ve atık sulardan ağır metal iyonları giderilebilir. Atık sularda bulunan

Cr(VI) gibi ağır metaller kitosan mikrokapsül ile giderilebileceğinden, bu adsorbanlar aktif karbon yerine su kirliliğine sebep olan işletmelerde ve benzeri tesislerde kullanılabilecektir. Kitosanların elde edilme maliyetlerinin fazla ekonomik olmaması sebebiyle, laboratuar ve endüstriyel alanda uygulanabilirliği az olması beklenirken; doğal adsorbant olması sebebiyle günümüzde daha çok tercih edilir bir ürün haline gelmiştir.

KAYNAKLAR

<8949.pdf>.
<Jiang_Wen_200811_PhD_thesis.pdf>.
Aghbashlo M, Mobli H, Rafiee S, Madadlou A, 2012. Energy and exergy analyses of the spray drying process of fish oil microencapsulation. Biosystems Engineering, 111, 2, 229-41.
Ahmad AL, Sumathi S, Hameed BH, 2005. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. Chemical Engineering Journal, 108, 1, 179-85.
Al-Salim N, Young AG, Tilley RD, McQuillan AJ, Xia J, 2007. Synthesis of CdSeS Nanocrystals in Coordinating and Noncoordinating Solvents: Solvent's Role in Evolution of the Optical and Structural Properties. Chemistry of Materials, 19, 21, 5185-93.
Alivisatos AP, 1996. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. Science, 271, 5251, 933-7.
Alivisatos AP, 1996. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. Science, 271, 5251, 933.
Arslan G, Edebali S, Pehlivan E, 2010. Physical and chemical factors affecting the adsorption of Cr(VI) via humic acids extracted from brown coals. Desalination, 255, 1, 117-23.
Arslan G, Pehlivan E, 2007. Batch removal of chromium(VI) from aqueous solution by Turkish brown coals. Bioresource Technology, 98, 15, 2836-45.
Arslan G, Pehlivan E, 2008. Uptake of Cr3+ from aqueous solution by lignite-based humic acids. Bioresource Technology, 99, 16, 7597-605.
Bae KH, Chung HJ, Park TG, 2011. Nanomaterials for Cancer Therapy and Imaging. Molecules and Cells, 31, 4, 295-302.
Bailey RE, Nie S, 2003. Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size. Journal of the American Chemical Society, 125, 23, 7100-6.
Banerjee SS, Jayaram RV, Joshi MV, 2003. Removal of Nickel(II) and Zinc(II) from Wastewater Using Fly Ash and Impregnated Fly Ash. Separation Science and Technology, 38, 5, 1015-32.
Bruchez M, Moronne M, Gin P, Weiss S, Alivisatos AP, 1998. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. Science, 281, 5385, 2013.
Chen Y, Rosenzweig Z, 2002. Luminescent CdS Quantum Dots as Selective Ion Probes. Analytical Chemistry, 74, 19, 5132-8.
Clapp AR, Medintz IL, Mauro JM, Fisher BR, Bawendi MG, Mattoussi H, 2004. Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Quantum Dot Donors and Dye-Labeled Protein Acceptors. Journal of the American Chemical Society, 126, 1, 301-10.
Clark SW, 2006. COLLOIDAL CDSE/ZNS, PBSE AND PBS QUANTUM DOTS FOR USE IN
APPLICATIONS.
Cui R, Pan H-C, Zhu J-J, Chen H-Y, 2007. Versatile Immunosensor Using CdTe Quantum Dots as Electrochemical and Fluorescent Labels. Analytical Chemistry, 79, 22, 8494-501.

D. P, Q. W, S. J, X. J, L. A, 2005. Synthesis of Extremely Small CdSe and Highly Luminescent CdSe/CdS Core–Shell Nanocrystals via a Novel Two-Phase Thermal Approach. Advanced Materials, 17, 2, 176-9.

Dakiky M, Khamis M, Manassra A, Mer'eb M, 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Advances in Environmental Research, 6, 4, 533-40.

Darbandi M, Thomann R, Nann T, 2005. Single Quantum Dots in Silica Spheres by Microemulsion Synthesis. Chemistry of Materials, 17, 23, 5720-5.

Deng Z, Zhang Y, Yue J, Tang F, Wei Q, 2007. Green and Orange CdTe Quantum Dots as Effective pH-Sensitive Fluorescent Probes for Dual Simultaneous and Independent Detection of Viruses. The Journal of Physical Chemistry B, 111, 41, 12024-31.

Drbohlavova J, Adam V, Kizek R, Hubalek J, 2009. Quantum Dots — Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems. International Journal of Molecular Sciences, 10, 2, 656-73.

Estevinho BN, Rocha F, Santos L, Alves A, 2013. Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications – A review. Trends in Food Science & Technology, 31, 2, 138-55.

Gan Z, Ju J, Zhang T, Wu D, 2011. Preparation of rhodamine B fluorescent poly(methacrylic acid) coated gelatin nanoparticles. J. Nanomaterials, 2011, 1-8.

Gao D, Zhang Z, Wu M, Xie C, Guan G, Wang D, 2007. A Surface Functional Monomer-Directing Strategy for Highly Dense Imprinting of TNT at Surface of Silica Nanoparticles. Journal of the American Chemical Society, 129, 25, 7859-66.

Gharsallaoui A, Roudaut G, Chambin O, Voilley A, Saurel R, 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. Food Research International, 40, 9, 1107-21.

Gouin S, 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. Trends in Food Science & Technology, 15, 7, 330-47.

Han B, Yuan J, Wang E, 2009. Sensitive and Selective Sensor for Biothiols in the Cell Based on the Recovered Fluorescence of the CdTe Quantum Dots−Hg(II) System. Analytical Chemistry, 81, 13, 5569-73.

Hassinen A, Moreels I, De Nolf K, Smet PF, Martins JC, Hens Z, 2012. Short-Chain Alcohols Strip X-Type Ligands and Quench the Luminescence of PbSe and CdSe Quantum Dots, Acetonitrile Does Not. Journal of the American Chemical Society, 134, 51, 20705-12.

He R, Gu H, 2006. Synthesis and characterization of mondispersed CdSe nanocrystals at lower temperature. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 272, 1, 111-6.

Hinds S, Taft BJ, Levina L, Sukhovatkin V, Dooley CJ, Roy MD, MacNeil DD, Sargent EH, Kelley SO, 2006. Nucleotide-Directed Growth of Semiconductor Nanocrystals. Journal of the American Chemical Society, 128, 1, 64-5.

Ho YS, McKay G, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34, 5, 451-65.

Hu C-Y, Lo S-L, Chang C-L, Chen F-L, Wu Y-D, Ma J-l, 2013. Treatment of highly turbid water using chitosan and aluminum salts. Separation and Purification Technology, 104, 322-6.

Huynh WU, Dittmer JJ, Alivisatos AP, 2002. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. Science, 295, 5564, 2425-7.

Irvine DJ, 2011. One nanoparticle, one kill. Nature Materials, 10, 342.

Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, Pocock R, Imani M, Seifalian AM, 2007. Biological applications of quantum dots. Biomaterials, 28, 31, 4717-32.

Jiang W, Singhal A, Zheng J, Wang C, Chan WCW, 2006. Optimizing the Synthesis of Red- to Near-IR-Emitting CdS-Capped CdTexSe1-x Alloyed Quantum Dots for Biomedical Imaging. Chemistry of Materials, 18, 20, 4845-54.

K.-B. T, Y.-T. Q, J.-H. Z, X.-G. Y, 2003. Solvothermal Route to Semiconductor Nanowires. Advanced Materials, 15, 5, 448-50.

Kocak N, Sahin M, Arslan G, Uçan H, 2011. Synthesis of Crosslinked Chitosan Possessing Schiff Base and Its Use in Metal Removal, p.

Kumar SG, Rao KSRK, 2014. Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects. Energy & Environmental Science, 7, 1, 45-102.

Li H, Li Y, Cheng J, 2010. Molecularly Imprinted Silica Nanospheres Embedded CdSe Quantum Dots for Highly Selective and Sensitive Optosensing of Pyrethroids. Chemistry of Materials, 22, 8, 2451-7.

Li H, Qu F, 2007. Synthesis of CdTe Quantum Dots in Sol−Gel-Derived Composite Silica Spheres Coated with Calix[4]arene as Luminescent Probes for Pesticides. Chemistry of Materials, 19, 17, 4148-54.

Li Y, Liao H, Ding Y, Fan Y, Zhang Y, Qian Y, 1999. Solvothermal Elemental Direct Reaction to CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanorod. Inorganic Chemistry, 38, 7, 1382-7.

Liu L, Xiong Z, Hu D, Wu G, Chen P, 2013. Production of high quality single- or few-layered graphene by solid exfoliation of graphite in the presence of ammonia borane. Chemical Communications, 49, 72, 7890-2.

Loss D, DiVincenzo DP, 1998. Quantum computation with quantum dots. Physical Review A, 57, 1, 120-6.

M. FA, J. JJ, Paul M, 2008. Complete Quenching of CdSe Nanocrystal Photoluminescence by Single Dye Molecules. Advanced Materials, 20, 22, 4274-80.

Mamedova NN, Kotov NA, Rogach AL, Studer J, 2001. Albumin−CdTe Nanoparticle Bioconjugates: Preparation, Structure, and Interunit Energy Transfer with Antenna Effect. Nano Letters, 1, 6, 281-6.

Monllor P, Bonet MA, Cases F, 2007. Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. European Polymer Journal, 43, 6, 2481-90.

Murray CB, Norris DJ, Bawendi MG, 1993. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. Journal of the American Chemical Society, 115, 19, 8706-15.

Muzzarelli RAA, Boudrant J, Meyer D, Manno N, DeMarchis M, Paoletti MG, 2012. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: A tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. Carbohydrate Polymers, 87, 2, 995-1012.

Nakano Y, Takeshita K, Tsutsumi T, 2001. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. Water Research, 35, 2, 496-500.

Pehlivan E, Altun T, 2008. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. Journal of Hazardous Materials, 155, 1, 378-84.

Pehlivan E, Cetin S, 2009. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer. Journal of Hazardous Materials, 163, 1, 448-53.

Peng X, Manna L, Yang W, Wickham J, Scher E, Kadavanich A, Alivisatos AP, 2000. Shape control of CdSe nanocrystals. Nature, 404, 59.

Pileni MP, 1993. Reverse micelles as microreactors. The Journal of Physical Chemistry, 97, 27, 6961-73.

Pinna N, Weiss K, Sack-Kongehl H, Vogel W, Urban J, Pileni MP, 2001. Triangular CdS Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Stability. Langmuir, 17, 26, 7982-7.

Qiang W, Daocheng P, Shichun J, Xiangling J, Lijia A, Bingzheng J, 2005. A New Two-Phase Route to High-Quality CdS Nanocrystals. Chemistry – A European Journal, 11, 13, 3843-8.

Qu L, Peng ZA, Peng X, 2001. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. Nano Letters, 1, 6, 333-7.

Sandeep K, Thomas N, 2006. Shape Control of II–VI Semiconductor Nanomaterials. Small, 2, 3, 316-29.

Sargın İ, Kaya M, Arslan G, Baran T, Ceter T, 2015. Preparation and characterisation of biodegradable pollen–chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal. Bioresource Technology, 177, 1-7.

Sarin V, Pant KK, 2006. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. Bioresource Technology, 97, 1, 15-20.

Schaller RD, Klimov VI, 2004. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. Physical Review Letters, 92, 18, 186601.

Schulz-Drost C, Sgobba V, Guldi DM, 2007. Zero- versus One-Dimensional Water-Soluble CdTe NanocrystalsSynthesis and Photophysical Characterization. The Journal of Physical Chemistry C, 111, 27, 9694-703.

Sharma H, Sharma SN, Kumar U, Singh VN, Mehta BR, Singh G, Shivaprasad SM, Kakkar R, 2008. Formation of water-soluble and biocompatible TOPO-capped CdSe quantum dots with efficient photoluminescence. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 20, 1, 123.

Sharma H, Sharma SN, Kumar U, Singh VN, Mehta BR, Singh G, Shivaprasad SM, Kakkar R, 2009. Formation of water-soluble and biocompatible TOPO-capped CdSe quantum dots with efficient photoluminescence. J Mater Sci Mater Med, 20 Suppl 1, S123-30.

Sharma P, Brown S, Walter G, Santra S, Moudgil B, 2006. Nanoparticles for bioimaging. Advances in Colloid and Interface Science, 123-126, 471-85.

Shi L, De Paoli V, Rosenzweig N, Rosenzweig Z, 2006. Synthesis and Application of Quantum Dots FRET-Based Protease Sensors. Journal of the American Chemical Society, 128, 32, 10378-9.

Steigerwald ML, Brus LE, 1990. Semiconductor crystallites: a class of large molecules. Accounts of Chemical Research, 23, 6, 183-8.

Tian J, Liu R, Zhao Y, Xu Q, Zhao S, 2009. Controllable synthesis and cell-imaging studies on CdTe quantum dots together capped by glutathione and thioglycolic acid. J Colloid Interface Sci, 336, 2, 504-9.

Tuinenga C, Jasinski J, Iwamoto T, Chikan V, 2008. In Situ Observation of Heterogeneous Growth of CdSe Quantum Dots: Effect of Indium Doping on the Growth Kinetics. ACS Nano, 2, 7, 1411-21.

Wan Ngah WS, Teong LC, Hanafiah MAKM, 2011. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. Carbohydrate Polymers, 83, 4, 1446-56.

Wang R, Calvignanello O, Ratcliffe CI, Wu X, Leek DM, Zaman MB, Kingston D, Ripmeester JA, Yu K, 2009. Homogeneously-Alloyed CdTeSe Single-Sized Nanocrystals with Bandgap Photoluminescence. The Journal of Physical Chemistry C, 113, 9, 3402-8.

Wang X-S, Dykstra TE, Salvador MR, Manners I, Scholes GD, Winnik MA, 2004. Surface Passivation of Luminescent Colloidal Quantum Dots with Poly(Dimethylaminoethyl methacrylate) through a Ligand Exchange Process. Journal of the American Chemical Society, 126, 25, 7784-5.

Williams JV, Adams CN, Kotov NA, Savage PE, 2007. Hydrothermal Synthesis of CdSe Nanoparticles. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 13, 4358-62.

Y. Y, Y. GM, 2005. Preparation of Fluorescent SiO2 Particles with Single CdTe Nanocrystal Cores by the Reverse Microemulsion Method. Advanced Materials, 17, 19, 2354-7.

Yang Y-K, Yook K-J, Tae J, 2005. A Rhodamine-Based Fluorescent and Colorimetric Chemodosimeter for the Rapid Detection of Hg2+ Ions in Aqueous Media. Journal of the American Chemical Society, 127, 48, 16760-1.

Yu X-Y, Lei B-X, Kuang D-B, Su C-Y, 2012. High performance and reduced charge recombination of CdSe/CdS quantum dot-sensitized solar cells. Journal of Materials Chemistry, 22, 24, 12058-63.

Yu X, Zhao Z, Nie W, Deng R, Liu S, Liang R, Zhu J, Ji X, 2011. Biodegradable Polymer Microcapsules Fabrication through a Template-Free Approach. Langmuir, 27, 16, 10265-73.

Zemmouri H, Drouiche M, Sayeh A, Lounici H, Mameri N, 2013. Chitosan Application for Treatment of Beni-Amrane's Water Dam. Energy Procedia, 36, 558-64.

Zhang M, Xu Y, Lv J, Yang L, Jiang X, He G, Song X, Sun Z, 2014. Capability of coupled CdSe/TiO(2) heterogeneous structure for photocatalytic degradation and photoconductivity. Nanoscale Research Letters, 9, 1, 636-.

Zhao D, He Z, Chan WH, Choi MMF, 2009. Synthesis and Characterization of High-Quality Water-Soluble Near-Infrared-Emitting CdTe/CdS Quantum Dots Capped by N-Acetyl-l-cysteine Via Hydrothermal Method. The Journal of Physical Chemistry C, 113, 4, 1293-300.

Zhong X, Han M, Dong Z, White TJ, Knoll W, 2003. Composition-Tunable ZnxCd1-xSe Nanocrystals with High Luminescence and Stability. Journal of the American Chemical Society, 125, 28, 8589-94.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşe BAŞKAYA
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : KONYA / 1990
Telefon : 05076588313
Faks :
e-mail :

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Cumhuriyet Lisesi / Konya	2007
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü / Konya	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / Konya	Devam ediyor
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014-Devam ediyor	Özel Konya Final Temel Lisesi	Kimya öğretmeni

UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilice

YAYINLAR

Ayşe ALTUNYALDIZ, Canan BAŞLAK, Yunus ÇENGELOĞLU, Yarı İletken Nanokristaller ve Uygulamaları, 18.Ulusal Biyoteknoloji Kongresi, ***Poster sunum***, 18-19 Aralık 2015, Konya, Türkiye.

Ayşe ALTUNYALDIZ, Canan BAŞLAK, Gülşin ARSLAN (2018), "CdSe Nanokristalleriile Mikrokapsül Hazırlama ve Cr(VI) Gideriminde Kullanılması", Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, (*Yayımlanmak üzere kabul edilmiştir*).