

Araştırma Makalesi

Floresans Karbon Nanoparçacıkların Yeşil Sentezi ve Pasivasyon Ajanının Molekül Ağırlığının Nanoparçacık Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Melis Özge Alaş^a, Rükan Genç^{ab}*

^a Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 33343, Çiftlikköy Kampüsü, Mersin

^b Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM), 33343, Çiftlikköy Kampüsü, Mersin

Öz

Bu çalışmada, floresans özellikli karbon nanoparçacıkların (FKNPlar) keçiboynuzu pekmezinin doğal karbon kaynağı olarak kullanılması ile sentezlenmesi konu alınmıştır. Bu amaç doğrultusunda, kolay ve ekonomik açıdan avantajlı olduğu bilinen yeşil sentez yöntemlerinden biri olan, ısıl sentez yöntemi kullanılmış ve sentezlenen karbon nanoparçacıkların yüzeyleri; farklı moleküler ağırlıklarda polietilen glikol (PEG M_n :300~20000) ile pasivize edilmiştir. Sentezlenen FKNPların, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), geçirimli elektron mikroskopu (TEM), X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), UV spektrofotometresi, floresans emisyon spektroskopisi ve dinamik ışık kırılım (DLS) yöntemleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyonlar sonucunda pasivasyon ajanının değişen molekül ağırlığına göre parçacıkların yüzey özelliklerinin ve buna bağlı olarak floresans spektrum cevaplarının değiştiği ve kor parçacık boyutu yaklaşık olarak 10-15 nm olarak belirlenen nanoparçacıkların hidrodinamik çaplarının pasivasyon ajanının M_n 'sine göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: karbon nanoparçacık, floresans nanomalzemeler, yeşil sentez, yüzey pasivasyonu, polietilen glikol

Green Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles and Investigation of the Effect of Passivating Agent Molecular Weight on Nanoparticle Properties

Abstract

In this research, synthesis of fluorescent carbon nanoparticles from a natural carbon source, carob molasses, was investigated. To this end, thermal synthesis methodology as a green synthesis method with the easiness to carry out and being economical was followed and polyethylene glycol of different molecular weight (PEG M_n : 300~20000) was used as surface passivating agent. Synthesized fluorescent carbon nanoparticles (FCNPs) were then characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), transmission electron

* Sorumlu Yazar

e-posta: rgenc@mersin.edu.tr

Received: 03.11.2016

Accepted: 30.12.2016

microscope (TEM), X-Ray Diffraction Analysis (XRD), UV spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer, dynamic light scattering (DLS) methods. Results showed that surface properties of nanoparticles and fluorescent properties as a result were found to be determined by the molecular weight of the passivation agent. Moreover, hydrodynamic size of nanoparticles with core diameter measured as 10-15 nm was also found to be increased with increased polymer M_n .

Keywords: carbon nanoparticles, fluorescent nanomaterials, green synthesis, surface pasivation, polyethylene glycol

Giriş

Karbon nanoyapılar (karbon nanotüpler, fullerenler, nanolifler, nanoelmas, grafen, vb.), elektronik, optik, katalitik ve biyolojik alanlardaki benzersiz ve yeni elde edilen özellikleri (fotoluminesans, düşük sitotoksosite, fotostabilite vb.) ile oldukça ilgi çekmektedir. Karbon nanonoktacıklar olarak da bilinen karbon nanoparçacıklar yarı iletkenliği, özel morfolojisi, kimyasal olarak inert ve yüksek lüminesans özelliğe sahip olması açısından son zamanlarda ilgi odağı olmuştur. Karbon parçacıklar (KNPler) yüksek floresans kuantum verimi, dalga boyuna bağlı fotoluminesans (PL) davranışı, upconversion floresans yayma, fosforesans gibi optik özellikleri ile biyomedikal (biyoetiketleme, biyogörüntüleme, biyosensör vb.), sensör, lazer, fotokataliz ve fotokatalitik cihazların yapımındaki uygulamalarda floresans ajan olarak kullanılmaktadır [1]–[3]. Ayrıca, KNPler sahip oldukları biyoyumluuluk ve düşük sitotoksosite nedeniyle boyalar, ağır metal temelli kuantum noktaları (QDs) ve karbon bazlı diğer nanoyapılar yerine biyomedikal, biyoteknolojik ve çevresel uygulamalarda da alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır. KNPler'in uygulama alanlarının gelişmesi ile birlikte son zamanlarda yapılan çalışmalarda karbon nano parçacıkların farklı sentez yöntemlerinin denenmesi, farklı morfoloji ve boyutta parçacık üretimi, parçacıkların yüzey modifikasyonu ve işlevselleştirilmesi üzerinde durulmuştur.

Karbon nanoparçacıklar, ilk olarak 2004 yılında Xu vd. tarafından ark deşarjı yöntemi ile grafit kurumunun (bu yöntemde helyum gibi bir inert gazın varlığında iki grafit elektrotuna ark voltajı uygulanır. Bu akım ile anottaki karbon buharlaşarak katotta birikir) sodyum hidroksit (NaOH) ile oksidasyonu sonucu tek-duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) eldesi sürecinde tesadüfen sentezlenmiştir. KNPler, sentezlenen SWCNT'in elektroforez ile saflaştırılması sırasında tesadüfen keşfedilmiştir. Sentezlenen süspansiyon saflaştırdıktan sonra morfolojik özelliklerine göre üç ayrı şekilde sınıflandırılmıştır. Bunlar; saflaştırılmış SWCNT, tübüler karbon ve floresans karbondur [4]. Bu ilk keşiften sonra bu malzemeler karbon nanoparçacıklar ya da karbon nano noktacıklar olarak adlandırılmıştır. 2004 yılından günümüze kadar araştırmacılar KNPler'in fotofiziksel davranışlarının kökenini anlamak, farklı sentez yöntemleri geliştirmek ve ileri uygulamalarda kullanılmak üzere çalışmalar yapmışlardır.

KNPleri ilk keşfeden Xu Xiaoyou vd. ark deşarjı yöntemini kullanarak sentezlenen grafit kurumunun nitrik asit (HNO_3) ile oksidasyonu sonucu KNPler'i sentezlemişlerdir [4]. Sun vd. 2006 yılında taşıyıcı gaz olarak argon ve su buharının varlığında grafit ve çimento tozu karışımının lazer ablasyon yöntemi ile karbon nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Sentezlenen KNPler'in yüzeylerini farklı yüzey pasivasyon ajanları kullanarak

(PEG1500N, PPEI-EI gibi) pasivize etmişlerdir. Bu ajanlar ile birlikte KNPLer'in fotoluminesans özellik gösterdiğini görmüşlerdir. Zhao vd. 2008 yılında grafit çözeltisinin elektro-oksidasyonu ile düşük sitoksisiteye sahip karbon nanokristalleri sentezlemişlerdir [5]. Mikrodalga-piroliz yöntemi ilk olarak Zhu vd. tarafından kullanılmıştır. Bu yöntem ile sakkarit (glukoz, fruktoz vb.) ve PEG200N'in reaksiyonu sonucu elektrolüminesans özellikte floresans KNPLer'i sentezlemişlerdir. Bu yöntemler kullanılarak doğal kaynakları da içeren farklı karbon içerikli malzemeler reaksiyonda prekürsör olarak tanımlanmış ve elde edilen karbon farklı uygulama alanlarında kullanılmışlardır [6]–[19]. Sentez sırasında KNPLer'in lüminesans özelliğinin artırılması için genellikle yüzey pasivasyon reaktifleri kullanılmıştır. Yüzey pasivasyon reaktifi olarak ise organik ve polimerik reaktifler tercih edilmiştir (örneğin; polietilen glikol (PEG), polipropioniletileneimin-ko-etilenimin vb.) (PPEI-EI)). Yüzey pasivasyon reaktifi kullanılmadan sentezlenen KNPLer' in kuantum verimi genel olarak düşük olduğu görülmüştür [20]–[22].

Yakın zamanda, Illinois Üniversitesi araştırmacıları, fırında 20 dakika süreyle hızlı karbonizasyonu sağlanan, basit şekerlerce zengin pekmezden PEGli ve PEGsiz ilaç taşıma yetisinde karbon nanoparçacıklar elde edilebileceğini göstermişlerdir. Aynı işlemin mikrodalga metoduyla da sağlanabileceğini belirten araştırmacılar, bu yöntemle basit ve toksik olmayan malzemelerle de karbon nanoparçacıkların eldesinin önünü açmışlardır [9]. Fakat elde edilen parçacıkların boyutları, karbon nano noktacıklardan beklenen aralıktan biraz daha büyüktür ve karbon nanoparçacıkların boyutları ile floresans emisyon yetilerinin ters orantılı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, daha küçük parçacıkların elde

edilebilmesi için metod optimizasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, yüksek oranlarda basit şeker içeren keçiboynuzu pekmezinden floresans karbon nanoparçacıkların, yüksek sıcaklıklarda sentezi optimize edilmiş ve etanol varlığında parçacık boyutunun 10 nm'ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda kolay uygulanabilirliği ve ekonomik açıdan avantajlı olduğu bilinen 'ısıl sentez yöntemi' kullanılmıştır. Sentez sırasında kullanılan polietilen glikolün farklı moleküler ağırlıklarının (300-20.000 MW) parçacıkların floresans ışımaya şiddetine ve yüzey özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Yeşil kimya teknikleri kullanılarak elde edilen parçacıklar biyolojik etiketleme ve görüntüleme ajanı olarak potansiyel taşımaktadırlar.

Materyal ve Yöntemler

Kimyasallar

Polietilen glikol (M_n:300N-20.000N) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Etanol (Analiz Grade) Interlab'dan, Keçiboynuzu (Harnup) pekmezi ise yerel bir tedarikçiden temin edilmiştir. Deney boyunca su olarak çift distile deiyonize su kullanılmıştır.

Nanoparçacıkların Hazırlanması

Karbon nanoparçacıkların sentezinde "ısıl sentez yöntemi" kullanılmıştır. KNPLer'in sentezinde 0,125 g pekmezin üzerine su ve etanol (1:1 v/v) ilave edilerek pekmezin çözünmesi sağlandı. Karışım mini bir seramik fırın kabının içerisine alındı ve 250 °C'de 45 dakika ısıl işleme tabi tutuldu. Isıl işlem sonrası elde edilen KNPLer'e 4 ml deiyonize su ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Elde edilen KNP çözeltisi 13.500 rpm'de 20 dakika santrifüj edildi ve çözeltiden büyük parçacıklar uzaklaştırıldı. Santrifüj sonrası KNPLer'in

bulunduğu supernatant kısım alınarak karakterize edildi.

Yüzeyi Pasivize Nanoparçacıkların Hazırlanması

KNPLerin sentezinde 0,125 g pekmez ve 1 g polietilenglikol (PEG M_n : 300~20000N)) 25 mL'lik seramik mini fırın kabına alındı ve üzerine su ve etanol (1:1 v/v) ilave edilerek pekmezin çözünmesi sağlandı. Geriye kalan aşamalarda bu çözelti kullanılarak, nanoparçacık sentezinde 2.2. bölümünde anlatılan işlemler takip edildi.

Hidrodinamik Parçacık Çapı ve Yüzey Özellikleri

Karbon nano parçacıkların sulu çözeltileri (100 μ L/mL) hazırlandı ve parçacık boyut dağılımları ve Zeta Potansiyelleri Malvern Zeta Sizer Nano ZS cihazı kullanılarak ölçüldü. Nanoparçacıkların morfolojik olarak incelenmesinde ZEISS Supra 55 model Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM) kullanıldı. Bunun için cam lamel üzerine yayılan nanoparçacık çözeltisi oda sıcaklığında kurutuldu ve 1-2 kat platinyum ile kaplandı. Deneyler sonucunda en etkin olduğu belirlenen parçacığın kristal yapısı Sigaku, SmartLab model XRD cihazı ve morfolojisi JEOL 8000 geçirimli electron mikroskopu (TEM) ile incelenmiştir.

Floresans Karbon Nanoparçacıkların Optik Özelliklerinin Karakterizasyonu

Floresans Karbon nanoparçacıkların sulu çözeltileri eş konsantrasyonlarda hazırlanmış ve standart fotoğraf makinesi kullanılarak hem oda ışığında hem de 365 nm UV kaynağı altında fotoğraflanmıştır. Optik özellikleri öncelikle UV-vis spektrofotometresi (Analytic Jena, Secord 210 Plus model) ve Agilent Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

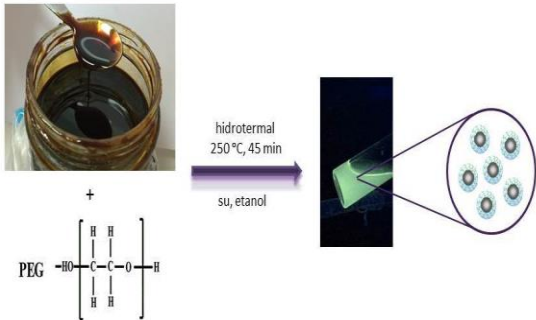
Bulgular ve Tartışma

Keçi boynuzu ağacı (Ceratoniasiliqua L. Fabaceae), Türkiye'nin güney ve batı bölgelerini de içerisine alan Akdeniz ülkelerine has daima yeşil bir ağaçtır [23]. Keçi boynuzu ağacının meyvesi çikolataya eşdeğer şeker içeriğinden dolayı tatlandırıcı olarak ve yüksek minarel ve protein kaynağı olması nedeni ile de bölgesel dietimizin bir parçası olmuştur. Ayaz ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı detaylı araştırmada, keçi boynuzu meyvesinin %48-%72 oranında şeker içerdiği ve bu şekerin büyük bir oranını sükroz ve sonrasında fruktoz ile glüköz olduğu belirlenmiştir [24]. Ayrıca birçok fenolik bileşik ile esansiyel aminoasitleri ve demir ve magnezyum gibi iyonlarca zengin olduğu belirlenen keçi boynuzu ağacı meyvesi veya diğer adı ile harnup ülkemizde pekmez şeklinde de satılmaktadır. Mukherjee ve arkadaşlarının (2015) üzüm pekmezinden ısıl sentez yöntemi ile karbon nanoparçacıkları geliştirdikleri çalışmalarını takiben yapılan çalışmadan esinlenerek, bu çalışmada ticari olarak satın alınmış harnup pekmezi, floresans özelliği arttırması ile bilinen magnezyum içeriği nedeni ile karbon kaynağı olarak seçilmiştir [9].

Isıl yöntem sulu karbon kaynağı çözeltisinin pasivasyon ajanı (1:8 w/w) varlığında 250°C'de 20 dakikayı aşkın sürede karbonizasyonunu içermektedir. Bu aşamada, öncelikle moleküler ağırlığı (M_A) 20.000 olan polietilen glikol (PEG), pasivasyon ajanı olarak kullanılmış ve sentez, çift distile saf su içerisinde ve seramik bir mini fırın kabı içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şema 1). 250 derecede 20 dakika bekletilen, pekmezli karışımın karbonizasyon sürecinin tam gerçekleşmediği ve PEG ile pekmezin tam karışmadığı belirlendiğinden bir sonraki aşamada, reaksiyon %50 etanol içerisinde gerçekleştirilmiş ve bu şekilde elde edilen öncül karışımın daha homojen olduğu ve bu sentez koşullarında elde edilen

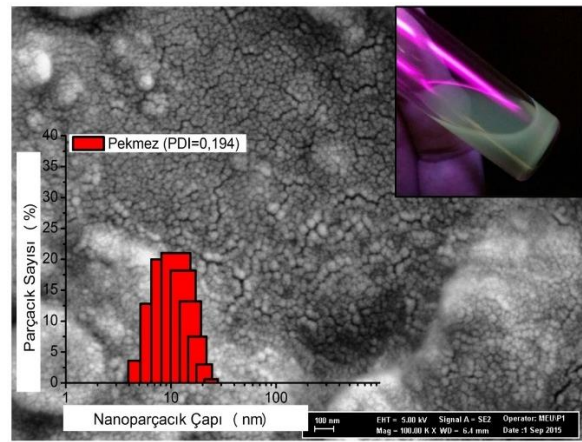
nanoparçacıkların suda daha iyi çözüldüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca, gözlük camı gibi ince et kalınlığında bir kap içerisinde gerçekleştirildiğinde reaksiyon süresi 20 dakika sürerken, 20-30 mL örneği taşıyabilecek minik fırın kapları kullanıldığında reaksiyon süresinin kabın et kalınlığından etkilediği gözlenmiştir. 20 dakika ile 1 saat arasında değiştirilen karbonizasyon süresinde 45 dakikada yüksek verimle nanoparçacık elde edildiği fakat bu süre aşıldığında, elde edilen kahverengi katının suda çözünmediği belirlenmiştir. Dolayısı ile et kalınlığı 0,5 cm olan seramik fırın kapları içerisinde karbonizasyon süresi 45 dakika olarak belirlenmiş ve bundan sonraki sentez çalışmaları bu süre zarfında gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen kahverengi yoğun karışım 13.500 rpm de santrifüj edilmiş ve çökelti kısmı ayrılarak süpernatantta kalan nanoparçacıklar analiz edilmiştir. Şekil 1’de gösterildiği üzere normal ışık altında sarımsı olan nanoparçacıklar, 365 nm dalga boyundaki ışık altında görüntülendiklerinde sarı renkte floresans ışık yaymaktadırlar, literatüre baktığımızda genel olarak bu dalga boyunda mavi renkte ışık emisyonu beklenmektedir.



Şema 1. Isıl sentez yöntemi ile harnup pekmezinden PEG varlığında floresans karbon nanoparçacıkların eldesinin şematik gösterimi.

Şekil 1’de, pekmez temelli karbon nanoparçacık ince filminin SEM görüntüleri verilmiştir. Oldukça homojen dağıldığı görülen anoparçacıkların çapları, **Image J.** programı ile 100’den fazla parçacığın sayılması ile belirlenmiştir. DLS metodu ile ölçülen (Mili-Q su içerisinde) yüksek hidrodinamik çap değerinin tersine (67 ± 3.5 nm (PDI= 0.532)), nanoparçacık çaplarının 10 ± 27 nm değerinde ve oldukça küçük oldukları gözlenmiştir.



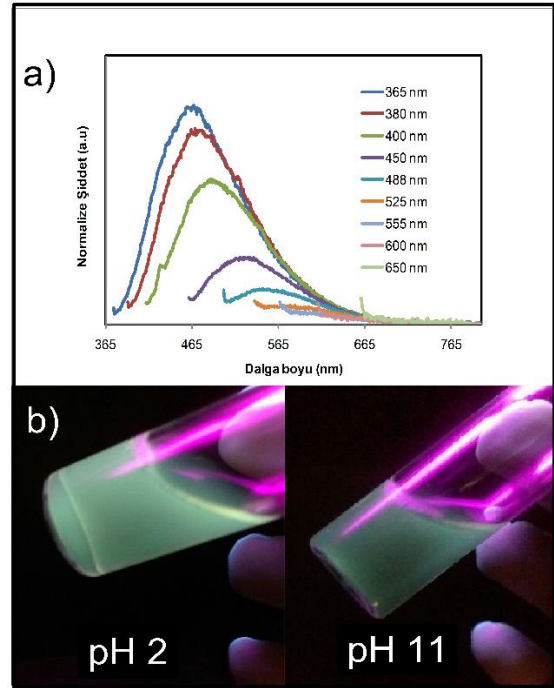
Şekil 1. Harnup pekmezinin karbon kaynağı olarak kullanıldığı ısıl sentez yöntemi kullanılarak elde edilen floresans karbon nanoparçacıklarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (2 kat platin kaplı) ve dinamik ışık kırılımı (DLS) yöntemi ile elde edilmiş nanoparçacık boyut dağılım histogramı ile 365 nm UV ışık ile uyarılmış nanoparçacık solüsyonunun floresans ışıması.

Daha sonra aynı işlem harnup pekmezinin sulu çözeltisine 1:8 (w/w) oranında PEG20000N eklenerek yine etanol varlığında nanoparçacıklar benzer koşullarda elde edilmişlerdir. Elde edilen sulu çözeltinin kıvam açısından daha koyu olduğu görülmüştür. Santrifüjle reaksiyona girmemiş malzemelerden ve büyük agregatlardan ayrılan nanoparçacıklar, sonrasında floresans spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. PEG ile pasivize edilmiş

nanoparçacık çözeltisinin 365 nm dalga boyunda uyarıldığında daha yeşilimsi sarı renkte floresans yaydığı gözlenmiştir (Şekil 2b). Şekil 2a'da verilen floresans spektra grafiğinde gösterildiği gibi, FKNPler'in düşük konsantrasyonlarında bile (10 µL/3 mL) yüksek floresans elde edilmiştir. 365-750 nm aralığında dalga boylarında ışığa maruz bırakıldığında 600 nm'ye kadar geniş bir dalga boyu aralığında nanoparçacıkların floresans özellikleri azalarak devam etmektedir. Ayrıca, değişen pH'larda nanoparçacıkların floresans yetilerinin de değiştiği ve düşük pH'larda (pH 2) alkali pH'a göre daha yüksek floresans gösterdikleri anlaşılmıştır (Şekil 2b) [25].

Literatürde karşılaşılan birçok çalışmada tek bir pasivasyon ajanı kullanılırken (genel olarak PEG1500N), Wu ve. ark. (2013) dallanmış ve düz PEG formlarının karbon nanoparçacıkların floresans karakterlerini değiştirdiğini göstermişlerdir [26], [27]. Ayrıca, bir başka çalışmada, farklı moleküler ağırlıklarında PEG'in kendisini karbon kaynağı olarak kullanarak nanoparçacık sentezlemişler ve düşük moleküler ağırlıktaki PEG (400N)'in 365 nm UV lamba altında mavi renkte floresans verdiğini diğerlerinin ise daha az veya daha açık renkte floresans yaydığını gözlemişlerdir [28].

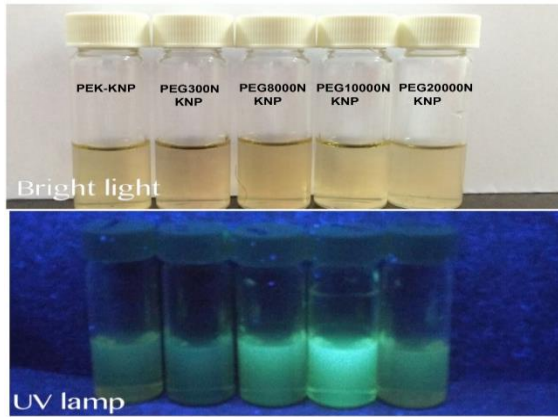
Fakat araştırmacılar ne yazık ki çalışmalarında farklı moleküler ağırlığın yüzey özelliklerine etkisini detaylı incelememişlerdir. Oysa, karbon nanoparçacıkların hem biyomedikal hem de kataliz uygulamalarında yüzey özellikleri ve bu özelliklerin nanoparçacık floresans verimine etkisi oldukça önemlidir [2]. Bu nedenle, bu çalışmada, 300 Dalton ile 20.000 Dalton moleküler ağırlığı arasında değişen farklı PEGleri pekmezin karbon kaynağı olarak kullanılması ile elde edilen nanoparçacıkların floresans özellikleri üzerindeki etkisini incelemenin ısıtma sentez yöntemi ile hazırlanan nanoparçacıkları anlamak için gerekli olduğu düşünülmüştür.



Şekil 2. (a) PEG20000N ile pasifize edilmiş floresans karbon nanoparçacıkların (FKNP) 365-650 nm aralığında farklı dalga boylarında uyarılması ile elde edilmiş floresans emisyonlarını gösteren grafik ve (b) pH 2 ve pH 11'e ayarlanmış FKNP çözeltilerinin 365 nm UV ışık kaynağı ile uyarıldığında gösterdikleri floresans özelliği gösteren fotoğraf.

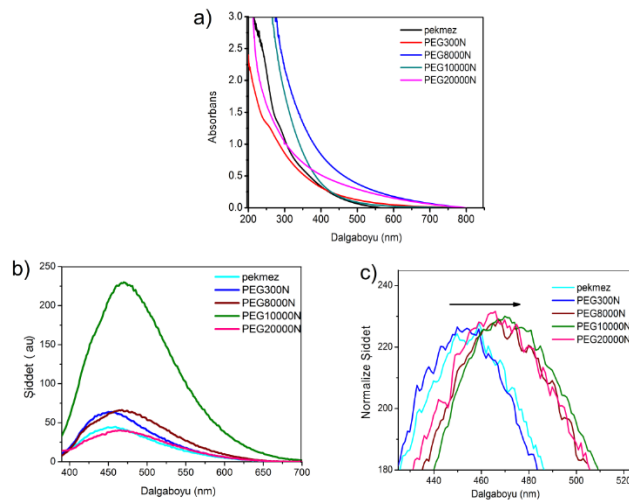
Yukarıda anlatıldığı gibi %50 su:etanol (1:1 v/v) karışımında hazırlanan 0,125 g harnup pekmezi içerisine farklı moleküler ağırlıklardaki 1 g PEG, 1:8 w/w oranı elde edilecek şekilde eklenmiş ve sinterleme işlemi 45 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kahve rengi karamelize görüntüdeki katı 4 mL deiyonize su ile çözülmüş ve daha sonra büyük parçacıklardan yine santrifüj ile ayrılmıştır. Elde edilen parçacıklar, 100 µL/3 mL olacak şekilde çift distile su içerisinde hazırlanmış ve tüm karakterizasyon çalışmaları bu konsantrasyonlarda devam etmiştir. Şekil 3'te elde edilen FKNPler'in oda ışığı ve UV ışık altında (365 nm) 10-15 cm uzaklıktan floresans ışımaya yetileri gösterilmiştir. Yakın

mesafe ışık altında oldukça parlak olan 20000N PEG'in, bu mesafede daha az parlak olduğu görülmektedir. Sadece pekmezden elde edilen nanoparçacıklar (PEK-KNP) ile PEG300N, PEG8000N, PEG10000N ve PEG20000N ile pasifize edilmiş PEG-KNPler karşılaştırıldığında floresans ışımalarının PEG10000N > PEG8000N > PEG20000N > PEG300N ≥ PEK-KNP olarak sıralandığı görülmektedir.



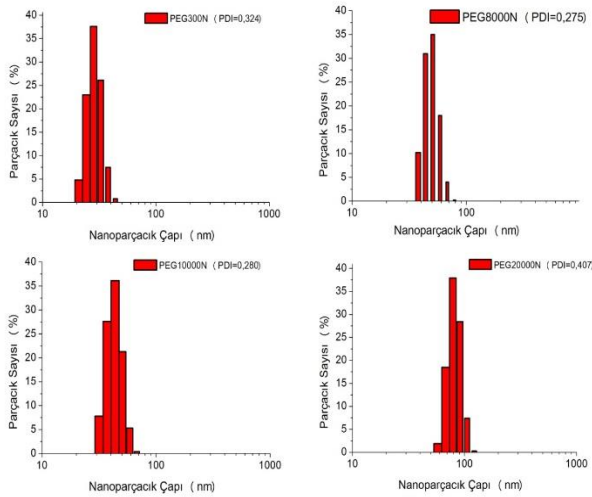
Şekil 3. Değişen moleküler ağırlıklarda PEG ile pasifize edilmiş floresans karbon nanoparçacıkların 365 nm UV ışık kaynağı ile 15 cm'den uyarıldıklarında gösterdikleri floresans ışımaları gösteren fotoğraf (Bright light= oda ışığı).

Aynı örneklerin sırası ile spektrofotometre ve floresans spektrofotometresi ile yapılan analizleri Şekil 4'de verilmiştir. Tüm örnekler karbon nanoparçacıkların karakteristik ışık absorpsiyon spektrasına sahiptir [15], [29] ve PEG8000N ile PEG10000N'in daha geniş dalga boylarında ışığı absorbe edebildiği görülmektedir (Şekil 4a). FKNPler'in eş konsantrasyonlu sulu çözeltilerinin (10 µL/1000 mL) floresans şiddetleri incelendiğinde (Şekil 4b), 365 nm ile uyarılan nanoparçacıklar arasında yine PEG10000N ile pasifize edilmiş nanoparçacıkların en yüksek emisyon şiddetine sahip olduğunu ve yeşile dönen sarı renkte floresans ışık yayan bu nanoparçacıkların emisyon maksimasının 480 nm'de olduğunu görmekteyiz. Şekil 4c'de verildiği gibi, normalize edilmiş floresans spektro değerlerine baktığımızda, UV ışık altında aldığımız verilerle uyuyacak şekilde, PEG'in MA'sı arttıkça kırmızı bölgeye doğru emisyon maksimasında kayma görmekteyiz ve bu kaymanın PEG20000N ile pasifize edilmiş nanoparçacıklarda tekrar eski yerine yaklaştığını görmekteyiz.



Şekil 4. (a) Değişen moleküler ağırlıklarda PEG ile pasifize edilmiş floresans karbon nanoparçacıkların absorpsiyon grafiği, (b) bu floresans karbon nanoparçacıkların (FKNP) 365-650 nm aralığında farklı dalga boylarında uyarılması ile elde edilmiş floresans emisyonlarını gösteren grafik ve (c) Maksimum Floresans emisyon şiddetinin 230 (a.u) değerine normalizasyonu ile elde edilmiş grafik.

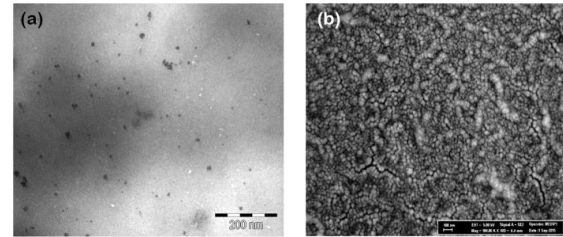
Bir sonraki aşamada, karbon nanoparçacıkların boyut ve yüzey zeta potansiyel değerleri dinamik ışık saçılımı yöntemi (DLS) ile incelenmiştir. Şekil 5'te gösterildiği gibi farklı PEG'ler ile pasivasyonu yapılan nanoparçacıkların hidrodinamik çapları ve nanoparçacık popülasyonunun boyut dağılımının homojen olup olmamasını belirleyen polidispersite indisleri (PDI) verilmiştir. PDI değerinin 0,5'den küçük olması o popülasyonun homojen dağıldığını gösterir. Nanoparçacıkların hidrodinamik boyutları karşılaştırıldığında, PEG'in moleküler ağırlığı ile orantılı olarak değiştiği görülmektedir: PEG300N (28,5 nm, PDI=0,324) < PEG10000N (45,1 nm, PDI=0,80) < PEG8000N (51,2 nm, PDI=0,275) < PEG20.000N (85,7 nm, PDI=0,275). Karbon nanoparçacıkların floresans emisyonlarının parçacık boyutundaki artışla düştüğü bilinmektedir [28].



Şekil 5. Değişen moleküler ağırlıklarda PEG ile pasivize edilmiş floresans karbon nanoparçacıklarının çift distile su içerisindeki parçacık boyut dağılımlarını gösteren histogramlar ve karşılık gelen polidispersite indisleri (PDI).

PEG10000N ile hazırlanmış karbon nanoparçacıkların geçirimli elektron

mikroskopi ve taramalı elektron mikroskopi görüntüleri Şekil 6 da verilmiştir. TEM ve SEM görüntüleri *Image J*. programı kullanılarak incelenmiş ve 100'den fazla parçacığın sayılması sonucu parçacık boyutlarının 10-15 nm aralığında dağıldığı belirlenmiştir. SEM görüntülerinde nanoparçacıkların genel olarak küre parçacık çapına yakın olduğu görülse de, artan PEG moleküler ağırlığı ile birlikte parçacık yüzeyinde absorbe olan su molekülleri arttığından, buna bağlı olarak hidrodinamik çap artmaktadır. Bu nedenle DLS ile yapılan analizler SEM/TEM görüntülerinden elde edilen verilere göre kısmen daha yüksek sonuç vermektedir.



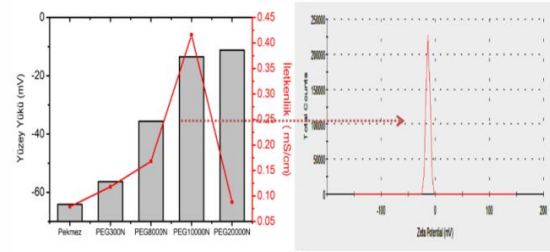
Şekil 6. PEG 10000N ile pasivize edilmiş floresans karbon nanoparçacıklarının (a) geçirimli elektron mikroskopi ve (b) 2 kat platin kaplanarak elde edilmiş taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

Şekil 7'de sadece pekmezden elde edilen KNPlar (PEK-KNP) ile PEG ile pasivize edilmiş karbon nanoparçacıklarının (PEG-KNP) çift distile saf suda ölçülmüş zeta potansiyel (ζ -Pot) değerleri ve bu çözeltilerin iletkenlikleri gösterilmiştir. Yüksek moleküler ağırlıklı PEGli örneklerin aksine, sadece pekmez ve PEG300N ile yüzeyi pasivize karbon nanoparçacıklarının zeta potansiyel histogramları 0 ila -100 mV arasında geniş ve polidispers bir dağılım göstermiştir. Yüzey yüklerindeki bu dağınıklık ve PEG8000N ve devamında oldukça dar bir dağılıma dönüşmüştür. Bu dip not ile Şekil 7 tekrar incelendiğinde, yükselen PEG moleküler ağırlığının (M_a) beklendiği gibi parçacıkların koloidal stabilitesini arttırdığı

söylenilebilecektir. Artan PEG M_a 'ları ile birlikte, parçacık yüzeyi daha pozitive doğru gitmektedir. Bu da PEG'in terminal $-CH_2OH$ gruplarının karbon nanoparçacıkların oluşması sırasında okside olması sonucu ortaya çıkan karboksilik asit ($-COOH$) grupları sayısının parçacık yüzeyinde azalması olarak yorumlanabilir [30]. Parçacık yüzeyindeki $-COOH$ gruplarının zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümlerine bağlı olarak miktar tayinini konu alan Zhu ve arkadaşlarının verileri grafiğe tekrar dökülmüş ve ζ -Pot değerine karşı $-COOH$ konsantrasyonu ($\mu mol \cdot m^{-2}$) grafiği çizilmiştir. Bu lineer grafiğin eğilim çizgisinin denklemi $y = -19,27x + 4,066$ ($R^2 = 0,97$) olarak bulunmuştur [30]. Ölçtüğümüz ζ -Pot değerleri bu denklemde yerine koyulmuş ve pasivasyon sonrasında nanoparçacıkların yüzeyinde kalan $-COOH$ gruplarının miktarı kantitatif olarak Tablo 1'de verilmiştir.

Son olarak da, PEG10000N ile pasifize edilmiş nanoparçacıkların cam üzerinde kurutulması ile elde edilmiş ince filmleri X-Ray difraksiyometresi ile incelenmiştir. Şekil 8 ve Tablo 2'de verildiği gibi elde edilen karbon nanoparçacıklar $19,2^\circ$ ve $23,3^\circ$ 'deki iki oldukça yüksek pik ve onu takip eden $26,68^\circ$, $32,56^\circ$, $36,25^\circ$, $39,54^\circ$

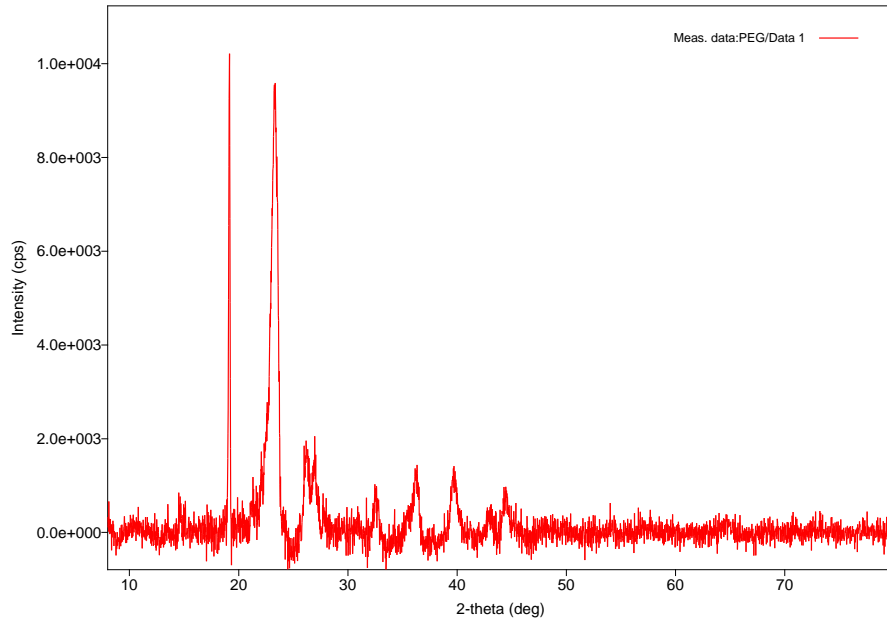
ve $44,44^\circ$ pikleri elde edilmiştir. Bu pikler, Chandra ve ark. fosforikasitin mikrodalga yöntemi ile karamelizasyonu yolu ile elde ettikleri karbon nanoparçacıkların XRD örüntüleri ile benzerlik göstermektedir. Araştırmacılar semi-kristalin ve amorf karbon nanoparçacıklardan farklı bir karbon diziliminin göstergesi olduğunu ve $19,2^\circ$, $23,3^\circ$, $32,56^\circ$ ve $39,54^\circ$ derecedeki piklerin [100], [110], [111] ve [200] kristal yapıya denk geldiğini belirtmişlerdir [12]



Şekil 7. Değişen moleküler ağırlıklarda PEG ile pasifize edilmiş floresans karbon nanoparçacıkların çift distile su içerisindeki yüzey zeta potansiyel değişimini ve buna karşılık gelen iletkenlik değerlerini gösteren grafik (sol) ve sadece PEG10000N'e ait Zeta potansiyel dağılımını (mV) gösteren grafik.

Tablo 1. Değişen moleküler ağırlıklarda PEG ile pasifize edilmiş floresans karbon nanoparçacıkların çift distile su içerisindeki yüzey zeta potansiyel değişimini, iletkenlik değerleri ile $y = -19,27x + 4,066$ ($R^2 = 0,97$) denkleminde $y = Zeta$ potansiyel (mV) değerlerinin yerine koyulması ile elde edilmiş, parçacık yüzeyindeki $-COOH$ konsantrasyonunun hesaplanmış değerlerini gösteren tablo [30].

| Karbon Nanoparçacık | ζ -Pot (mV) | Conductivity (ms/cm) | $COOH/\mu mol \cdot m^{-2}$ |
|---------------------|-------------------|----------------------|-----------------------------|
| Pekmez | -64,1 | 0,079 | 3,537 |
| PEG300N | -56,3 | 0,118 | 3,133 |
| PEG8000N | -35,6 | 0,168 | 2,058 |
| PEG10000N | -13,5 | 0,416 | 0,912 |
| PEG20000N | -11,2 | 0,088 | 0,792 |



Şekil 8. PEG10000N ile pasifize edilmiş floresans karbon nanoparçacıkların XRD örüntüsüne ait değerleri gösteren grafik.

Tablo 2. PEG 10000N ile pasifize edilmiş floresans karbon nanoparçacıkların XRD

| No | 2-theta(deg) | d(ang.) | Height (cps) | FWHM (deg) | Size (ang.) |
|----|--------------|------------|--------------|------------|-------------|
| 1 | 19.152(6)* | 4.6303(15) | 6770(151) | 0.136(5) | 620(21) |
| 2 | 23.323(11)* | 3.8109(18) | 6284(146) | 0.701(13) | 121(2) |
| 3 | 26.68(7) | 3.339(9) | 862(54) | 1.22(7) | 70(4) |
| 4 | 32.56(3)* | 2.747(2) | 443(39) | 0.46(7) | 187(28) |
| 5 | 36.25(5) | 2.476(4) | 722(49) | 0.62(5) | 140(11) |
| 6 | 39.54(5)* | 2.277(3) | 791(52) | 0.66(4) | 133(8) |
| 7 | 44.44(9) | 2.037(4) | 569(44) | 0.51(9) | 177(33) |

Sonuç

Sonuç olarak, bu araştırma makalesinde şekerden zengin harnup pekmezi kullanılarak karbon nanoparçacıkların yeşil sentez yöntemi ile tamamen toksik olmayan malzemelerden elde edilme süreci incelenmiştir. Literatürde pek rastlanmayan sarı fosfor renkte floresans gösteren bu parçacıkların kor çapları 10-15 nm geçmezken, yüzey

pasivasyon ajanı olarak kullanılan polietilen glikolün değişen molekül ağırlıklarında hidrodinamik çaplarının arttığı ve yüzey yüklerinin pozitif yönde düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca, parçacıklar 365 nm dalga boyunda lazerle uyarıldığında en yüksek floresans emisyonunun $M_n \sim 10000N$ PEG ile elde edilirken parçacık yüzeyindeki $-COOH$ gruplarının da yükselen PEG M_n sı ile düştüğü belirlenmiştir.

Kaynaklar

[1] Choi Y, Kim S, Choi MH, Ryoo SR, Park J, Min DH, 2014. Highly biocompatible carbon nanodots for simultaneous bioimaging and targeted photodynamic therapy in vitro and in vivo, *Adv Funct Mater.*, 24-37: 5781–9.

[2] Li H, Kang Z, Liu Y, Lee S-T, 2012. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *J Mater Chem.*, 22-46: 24230.

[3] Roy P, Chen P-C, Periasamy AP, Chen Y-N, Chang H-T, 2015. Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications, *Mater Today*, 18-8: 447–58.

[4] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, 2004. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments, *J Am Chem Soc.*, 126-40: 12736–7.

[5] Zhao QL, Zhang ZL, Huang BH, Peng J, Zhang M, Pang DW, 2008. Facile Preparation of Low Cytotoxicity Fluorescent Carbon Nanocrystals by Electrooxidation of Graphite, *Chem Commun.*, 41: 5116–8.

[6] Sk MP, Jaiswal A, Paul A, Ghosh SS, Chattopadhyay A, 2012. Presence of Amorphous Carbon Nanoparticles in Food Caramels. *Sci Rep.*, 2: 383.

[7] Park SY, Lee HU, Park ES, Lee SC, Lee JW, Jeong SW, 2014. Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: Large-scale synthesis, properties, and biomedical applications, *ACS Appl Mater Interfaces*, 6-5: 3365–70.

[8] Lu W, Qin X, Liu S, Chang G, Zhang Y, Luo Y, 2012. Economical, green synthesis of fluorescent carbon

nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(II) ions, *Anal Chem.*, 84-12: 5351–7.

[9] Mukherjee P, Misra SK, Gryka MC, Chang H-H, Tiwari S, Wilson WL, 2015. Tunable Luminescent Carbon Nanospheres with Well-Defined Nanoscale Chemistry for Synchronized Imaging and Therapy, *Small*, 11-36: 4691-4703

[10] Ke Y, Garg B, Ling Y, 2014. Waste chicken eggshell as low-cost precursor for efficient synthesis of nitrogen-doped fluorescent carbon nanodots and their multi-functional applications, *RSC Adv.*, 4-102: 58329–36.

[11] Liu S-S, Wang C-F, Li C-X, Wang J, Mao L-H, Chen S, 2014. Hair-derived carbon dots toward versatile multidimensional fluorescent materials, *J Mater Chem C.*, 2-32: 6477–83.

[12] Chandra S, Das P, Bag S, Laha D, Pramanik P, 2011. Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles, *Nanoscale*, 3-4: 1533.

[13] Yang Y, Cui J, Zheng M, Hu C, Tan S, Xiao Y, 2012. One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan, *Chem Commun.*, 48--3: 380–2.

[14] Hu S-L, Niu K-Y, Sun J, Yang J, Zhao N-Q, Du X-W, 2009. One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation, *J Mater Chem.*, 19-4: 484–8.

[15] Zhai X, Zhang P, Liu C, Bai T, Li W, Dai L, 2012. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis, *Chem Commun.*, 48-64: 7955.

[16] Zhang C, Hu Z, Song L, Cui Y, Liu X, 2015. Valine-derived carbon dots with colour-tunable fluorescence for the

detection of Hg 2+ with high sensitivity and selectivity, *New J Chem.*, 39-8: 6201–6.

[17] Guo X, Wang C-F, Yu Z-Y, Chen L, Chen S, 2012. Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes, *Chem Commun.*, 48-21: 2692.

[18] Jiang K, Sun S, Zhang L, Lu Y, Wu A, Cai C, 2015. Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging, *Angew Chemie Int Ed.*, 54-18: 5360–3.

[19] Wang X, Cao L, Yang ST, Lu F, Meziani MJ, Tian L, 2010. Bandgap-like strong fluorescence in functionalized carbon nanoparticles, *Angew Chemie - Int Ed.*, 49: 5310–4.

[20] Baker SN, Baker GA, 2010. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights, *Angew Chemie - Int Ed.*, 49: 6726–44.

[21] Zhu H, Wang X, Li Y, Wang Z, Yang F, Yang X, 2009. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties, *Chem Commun.*, 34: 5118–20.

[22] Qu S, Wang X, Lu Q, Liu X, Wang L, 2012. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots, *Angew Chemie - Int Ed.*, 51-49: 12215–8.

[23] Davis PH, 1965. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, Edinburgh University Press, 10: 590.

[24] Ayaz FA, Torun H, Ayaz S, Correia PJ, Alaiz M, Sanz C, 2007.

Determination of chemical composition of anatolian carob pod (*Ceratonia siliqua L.*): Sugars, amino and organic acids, minerals and phenolic compounds, *J Food Qual.*, 30-6: 1040–55.

[25] Jia X, Li J, Wang E, 2012. One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence, *Nanoscale*, 4-18: 5572.

[26] Wu L, Luderer M, Yang X, Swain C, Zhang H, Nelson K, 2013. Surface passivation of carbon nanoparticles with branched macromolecules influences near infrared bioimaging, *Theranostics*, 3-9: 677–86.

[27] Thanh NTK, Green LAW, 2010. Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications, *Nano Today*, 5-3: 213–30.

[28] Li S, Pan R, Ait Mehdi Y, Xiao D, He H, 2015. One-step spontaneous synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with thermosensitivity from polyethylene glycol, *New J Chem.*, 39-9: 7033–9.

[29] Bhaisare ML, Talib A, Khan MS, Pandey S, Wu H-F, 2015. Synthesis of fluorescent carbon dots via microwave carbonization of citric acid in presence of tetraoctylammonium ion, and their application to cellular bioimaging, *Microchim Acta*, 182(13–14): 2173–81.

[30] Zhu S, Panne U, Rurack K, 2013. A rapid method for the assessment of the surface group density of carboxylic acid-functionalized polystyrene microparticles, *Analyst*, 138-10: 2924–30.