

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

METAL BEZELİ SİLİKA PARTİKÜLLERİNİN YARI-
BİYOSENTEZLE ÜRETİMİ, YAPISAL ANALİZİ VE
(ANTİBAKTERİYEL VE FOTOKATALİTİK)
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

SÜREYYA KADIOĞLU

ŞUBAT 2016

MUĞLA

**T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**METAL BEZELİ SİLİKA PARTİKÜLLERİNİN YARI-
BİYOSENTEZLE ÜRETİMİ, YAPISAL ANALİZİ VE
(ANTİBAKTERİYEL VE FOTOKATALİTİK)
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

SÜREYYA KADIOĞLU

**ŞUBAT 2016
MUĞLA**

MUGLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

SÜREYYA KADIOĞLU tarafından hazırlanan **METAL BEZELİ SİLİKA PARTİKÜLLERİNİN YARI-BİYOSENTEZLE ÜRETİMİ, YAPISAL ANALİZİ VE (ANTİBAKTERİYEL VE FOTOKATALİTİK) ÖZELLİLLERİNİN İNCELENMESİ** başlıklı tezinin, 04/02/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda doktora derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Latif ELÇİ (**Jüri Başkanı**)

Kimya Anabilim Dalı,
Pamukkale Üniversitesi, Denizli

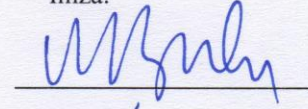
İmza:



Prof. Dr. Ahmet BALCI (**Danışman**)

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

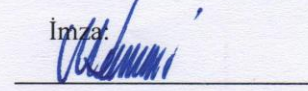
İmza:



Prof. Dr. Mustafa DEMİR (**Üye**)

Kimya Anabilim Dalı,
Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın

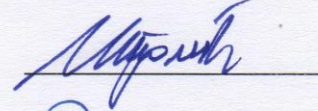
İmza:



Prof. Dr. Mehmet UĞURLU (**Üye**)

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

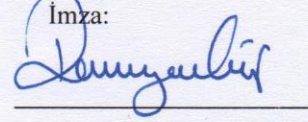
İmza:



Prof. Dr. Ramazan GÜP (**Üye**)

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

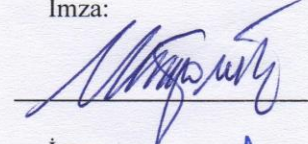


ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Mehmet UĞURLU

Kimya Anabilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

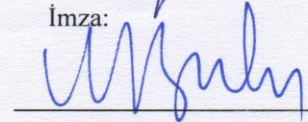
İmza:



Prof. Dr. Ahmet BALCI

Danışman, Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Savunma Tarihi: 04/02/2016

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, döküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Süreyya KADIOğLU

04/02/2016

ÖZET

METAL BEZELİ SİLİKA PARTİKÜLLERİNİN YARI-BİYOSENTEZLE ÜRETİMİ, YAPISAL ANALİZİ VE (ANTİBAKTERİYEL VE FOTOKATALİTİK) ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Süreyya KADIOĞLU

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet BALCI

Şubat 2016 226 Sayfa

Bu çalışmada nano boyutta Ag NP ve Au NP ile mikrobeyutta küresel SiO₂, SiO₂@Ag, SiO₂@Au, SiO₂@Ag@TiO₂, SiO₂@Au@TiO₂ partikülleri sentezlenmiştir. Tüm sentezler, normal laboratuvar koşullarında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen mikropartiküllerin yapılarının aydınlatılmasında ileri görüntüleme ve spektroskopik yöntemler (FTIR, XRD, SEM-EDS, TEM, TGA, UV-Vis) kullanılmıştır. Kolay, ekonomik ve laboratuvar şartlarında sentezlenen bu partiküllerin organik moleküller karşısındaki fotokatalitik davranışları ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

Çalışma beş aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada yeni ve basit bir yöntem olarak metal indirgenmesinde yarı biyosentez yöntemi ile Au NP, Ag NP sentezlenmiştir. Yarı biyosentezle metal indirgemesinde bitkiler (biberiye, rezene ve kekik) kullanılmıştır. Sentezlenen metal nanopartiküller yüzey plazmon rezonans (SPR) kullanılarak optimum sentez koşulları belirlenerek uv-vis spektroskopisi ile oluşumları izlenmiştir. İkinci aşamada laboratuvarında SiO₂ üretilmiş, diğer bir aşama olan silikanın modifiye işlemi gerçekleştirilmiştir. Silika yüzeyine biyosentezle elde edilen metaller bezenmiştir. Son olarak oluşan partikül sol jel yöntemi kullanılarak bir yarı iletken olan TiO₂ ile kaplanmıştır.

Bu partiküller, yüzey modifikasyonu ile tek bileşenden çok bileşenli partikül haline getirilmiş, antibakteriyel ve fotokatalitik özelliklere sahip yeni bir malzeme elde edilmiştir. Elde edilen bu partiküllerin *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* 'ya karşı antimikrobiyel aktiviteleri denenmiştir. SiO₂@Ag partiküllerinde gram pozitif *S.aureus*, *B.subtilis* ve gram negatif *P. aeruginosa* 'a; SiO₂@Au partiküllerinde ise *C. albicans* 'a karşı antibakteriyel aktivite gözlenmiştir. SiO₂@Ag@TiO₂, SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin bu bakterilere karşı hiçbir antibakteriyel aktiviteleri gözlenmemiştir.

Sentezlenen partiküllerin MM ve MO için fotokatalitik giderimleri incelenmiş TiO_2 kaplı partiküllerin Au ve Ag bezeli partiküllerden daha fazla giderim yaptığı belirlenmiştir. En iyi fotokatalitik giderim $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ (PVP) partiküllerinde %99,9 MM bozunması ile görülmüştür. Bu partiküller ile gerçekleşen fotokatalitik bozunmanın degradasyon hız sabitinin 4.0×10^{-2} , korelasyon sabitinin (R^2) ise 0.94 olduğu tesbit edilmiştir. Gümüş ile hazırlanan partiküller içerisinde ise en yüksek fotokatalitik giderimin %97'lik MO bozunması ile $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ (PVP) partiküllerinde olduğu belirlenmiştir. Bu partiküller ile yapılan fotokatalitik giderime ait R^2 değeri 0.94 iken degradasyon hız sabiti (k) 2.0×10^{-2} 'dir. Tüm partiküllerin fotokatalitik giderimlerine ait korelasyon sabitleri, yalancı (pseudo) birinci mertebeden kinetik modele uygundur. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partikülleri ile gerçekleşen fotokatalitik giderimin degradasyon hız sabitleri ise $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin iki katıdır.

Çevreyle dost bu partiküller fotokatalitik ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle katalizde, optik aygıtlarda, kimyasal ve biyolojik sensörler gibi kullanımlarında tek bileşenli olanlara göre daha yaygın kullanım potansiyeline sahip oldukları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yarı biyosentez, Ag/Au nanopartiküller, Silika, Fotokatalitik aktivite, Antibakteriyel aktivite

ABSTRACT

THE SEMI-BIOSYNTHETIC PRODUCTION OF METAL DECORATED SILICA PARTICLES, INVESTIGATION OF STRUCTURAL ANALYSIS AND ANTIBACTERIAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Süreyya KADIOĞLU

Doctor of Philosophy (Ph.D.) Thesis

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet BALCI

February 2016 226 pages

In this study, nano-sized Ag and Au nanoparticles, micro-sized SiO₂, SiO₂@Ag, SiO₂@Au, SiO₂@Ag@TiO₂, SiO₂@Au@TiO₂ particles are synthesized. All synthesis has been carried out at room temperature, under normal laboratory conditions. Advanced imaging and spectroscopic methods (FTIR, XRD, SEM-EDS, TEM, TGA, UV-vis) have been used in the determination of the structures of the synthesized particles. Photocatalytic behaviour and antibacterial activities of these particles which are have been studied.

This study consists of five stages. In the first stage, gold and silver nanoparticles have been synthesized by the method of semi-biosynthesis. Plants (rosemary, thyme and fennel) have been used for the reduction of metal with semi biosynthesis. The formations of the metal nanoparticles and optimal synthesis conditions have been observed by using surface plasmon resonance (SPR) with uv-vis spectroscopy. In the second stage, SiO₂ particles has been produced in the laboratory, in the other stage, modification process of silica has been carried out. The silica surface has been decorated with the metals obtained by bioreduction. Finally, the formed particles has been coated with the semiconductor, TiO₂ by using the sol gel method.

By surface modification, these particles have been converted into multifunctional particle from single-component and a new material with antibacterial and photocatalytic features has been obtained. The antimicrobial activities of the obtained particles against *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* have been tested. SiO₂@Ag particles showed antibacterial activity against gram-positive *S. Aureus*, *B. subtilis* and gram-negative *P. Aeruginosa*; SiO₂@Au particles showed against *C. Albicans* antibacterial activity. No antibacterial activities of SiO₂@Ag@TiO₂, SiO₂@Au@TiO₂ particles against these bacterias have been observed.

Photodegradation of MB and MO with these particles for have been examined and it has been determined that TiO₂-coated particles has more photocatalytic activity than the particles decorated with Ag and Au NP. The best photocatalytic removal (99,9%) in MB degradation has been observed by SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) particles. It is determinatated that the rate constant of this photocatalytic removal is 4.0×10^{-2} , the correlation coefficient (R^2) is 0.94. The best photocatalytic removal of 97% MO degradation by particles, which are prepared with silver has been observed, in SiO₂@Ag@ TiO₂ (PVP) particles. R^2 value of this photocatalytic removal is 0.94 and degradation rate constant is (k) 2.0×10^{-2} . These correlation constants have been often adopted in modeling of the pseduo first-order kinetic model. The degradation rate constants of photocatalytic degradation by SiO₂@Au@TiO₂ compare with SiO₂@Ag@TiO₂ is two fold.

These particles which is environmentally friendly, have more potential for widespread use in catalysis, optical devices, such as the use of chemical and biological sensors than the single components due to their photocatalytic and antibacterial features.

Key Words: Semi-biosynthesis, Ag/Au nanoparticles, Silica, Photocatalytic activity, Antibacterial activity

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren ve kendisinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Prof. Dr. Ahmet BALCI'ya, katkı ve önerileriyle destek olan tik üyeleri Prof. Dr. Mehmet UĞURLU'ya ve Prof. Dr. Ramazan GÜP'e saygı ve şükranlarımı sunar teşekkür ederim. Tez çalışmasına katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Ali İmran VAİZOĞULLAR'a ve Merve GİRGİN YILMAZ'e teşekkür ederim.

Laboratuvarda çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Cansu GÖKÇE ve Tuğba ÖREN' e çok teşekkür ederim.

Görev yapmakta olduğum Muğla Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi idarecilerine, daima moral vererek, bana güvenerek destekleyen, çalışmam için gerekli zemin ve şartları hazırlayarak kolaylaştıran başta zümre öğretmeni arkadaşlarım Gülsüm DEMİRRAK ve Hakan KARABULUT olmak üzere tüm öğretmen arkadaşlarıma en içten şükranlarımı sunuyorum.

Doktoraya başladıktan sonra her hafta Fethiye'den Muğla'ya geliş gidiş yaparak gece ve gündüz çocuklarımla yanında, onlara anneanne olmaktan çok ikinci bir anne olan canım annem Nermin ARIK'a ve onu sürekli destekleyip yardımcı olan babam Remzi ARIK'a en içten teşekkürlerimi sunar minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Bu süreçte ailemin olamadığı dönemlerde çocuklarıma bakarak maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen komşularıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Çok değerli eşim İbrahim Yaşar KADIOĞLU'na maddi ve manevi yardımlarıyla daima yanımda bulunduğu için, sabırla bu çalışmanın bitmesini bekleyen çocuklarımla Ali Said, Zübeyr ve Zühre Melek KADIOĞLU'na gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten şükranlarımı sunuyorum.

Bu tez çalışması TÜBİTAK (213M599 nolu proje) tarafından ve BAP-14/035 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ	1
1.1.Amaç ve Kapsam.....	3
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Nanopartiküller.....	5
2.1.1. Nanopartiküllerin sentez yöntemleri	6
2.1.1.1. Elektrokimyasal sentez yöntemi	6
2.1.1.2. Kimyasal indirgenme	6
2.1.1.3. Sol Jel Yöntemi.....	7
2.1.1.4. In situ (Yerinde) polimerizasyon yöntemi	7
2.1.1.5. Mikro emülsiyon yöntemi	8
2.1.1.6. Biyosentez.....	8
2.1.1.7. Yüzey Plazmon Rezonans (SPR).....	9
2.2. Core-Shell (çekirdek-kabuk) Mikroküresel Partiküller.....	10
2.2.1. Core-shell partikülleri sentez yöntemleri.....	10
2.2.1.1. Çok tabakalı sentez (Layer-by-Layer, LBL).....	11
2.2.1.2. Kimyasal çöktürme.....	11
2.2.1.3. Sol-gel yöntemi.....	11
2.2.1.4. Reverse (ters) süspansiyon	12
2.3. SiO ₂ 'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	13
2.3.1. Silikanın yüzey yapısı	14
2.3.2. Silikanın yüzey modifikasyonu.....	16
2.3.2.1. Fiziksel modifikasyon.....	17
2.3.2.2. Kimyasal modifikasyon	17
2.4. Antimikrobiyal Aktivite	18
2.4.1. Gümüş nanopartiküllerin (Ag NP) antibakteriyel özellikleri.....	21

2.4.2. Altın nanopartiküllerin (Au NP) antibakteriyel özellikleri	22
2.4.3. Gram-pozitif hücre duvarı.....	23
2.4.4. Gram-negatif hücre duvarı	24
2.4.5. Gram-negatif ve gram-pozitif bakterileri arasındaki farklar.....	25
2.4.6. Bakteri türleri ve özellikleri	26
2.4.6.1. <i>Escherichia coli</i>	26
2.4.6.2. <i>Staphylococcus aureus</i>	26
2.4.6.3. <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	27
2.4.6.4. <i>Candida albicans</i>	27
2.4.6.5. <i>Bacillus subtilis</i>	28
2.5. Fotokatalitik Aktivite	28
2.5.1. TiO ₂ 'nin fiziksel, kimyasal özellikleri ve uygulama alanları	33
2.5.1.1. Metilen mavisi (MM).....	36
2.5.1.2. Metil oranj (MO).....	36
2.5.2. Adsorpsiyon	38
2.5.2.1. Adsorpsiyon kinetikleri	38
2.5.2.2. Yalancı (Pseudo) birinci dereceden kinetik modeli	38
2.5.3. TiO ₂ 'nin bağlanması için kullanılan bağlayıcı maddeler.....	39
2.5.3.1. Polivinilpirolidon (PVP).....	39
2.5.3.2. Setiltrimetil amonyum bromür (CTAB).....	40
3. KAYNAK ÖZETLERİ	41
3.1. Altın Nanopartiküller İle Yapılan Literatür Çalışmaları	41
3.2. Gümüş Nanopartiküller İle Yapılan Literatür Çalışmaları.....	45
3.3. Silikanın Modifikasyonu İle Yapılan Literatür Çalışmaları.....	51
3.4. Çekirdek-kabuk Yapılarına İlişkin Literatür Çalışmaları.....	53
3.5. Çekirdek-kabuk-kabuk Yapılarına İlişkin Literatür Çalışmaları.....	63
3.6. Fotokataliz ve Antibakteriyel Aktiviteye İlişkin Literatür Çalışmaları.....	65
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	69
4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	69
4.2. Çalışmada Kullanılan Doğal Malzemeler	69
4.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	70
4.4. Sentez Çalışmaları.....	70
4.4.1. Silika sentezi	71
4.4.2. Silikanın modifikasyonu	72

4.4.2.1. Silikanın aktifleştirilip modifikasyonun yapılması:.....	73
4.4.2.2. Silikanın aktifleştirilmeden APTMS ile modifikasyonu:	74
4.5. Ag NP ile Yapılan Çalışmalar	74
4.5.1. Bitki özütlerinin hazırlanması, biyosentez ile Ag NP sentezi.....	75
4.5.2. Silika yüzeyinin Ag NP ile bezenmesi;.....	75
4.5.2.1. Silikanın Ag NP ile bezenmesi (Ag ⁺ iyonlarının silikaya bezenip daha sonra indirgenmesi).....	76
4.5.2.2. Ago NP'nin silikaya bezenmesi.....	78
4.5.3. SiO ₂ @Ag partiküllerinin TiO ₂ ile kaplanması.....	79
4.6. Au NP ile Yapılan Çalışmalar	81
4.6.1. Bitki özütlerinin hazırlanması, biyosentez ile Au NP sentezi.....	81
4.6.2. Silikanın Au NP ile bezenmesi (SiO ₂ @Au).....	82
4.6.3. SiO ₂ @Au partiküllerinin TiO ₂ ile kaplanması:.....	83
4.7. Antibakteriyel Çalışmalar.....	83
4.8. Fotokatalitik Çalışmalar	84
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	87
5.1. Silikanın Karakterizasyonu	87
5.1.1. Silikanın FTIR analiz bulguları.....	89
5.1.2. Silikanın SEM bulguları.....	89
5.1.3. Silikanın XRD analiz bulguları.....	91
5.1.4. Silikanın TGA analiz bulguları	92
5.2. Silikanın Modifikasyonuna Ait Bulgular	92
5.2.1. Modifiye silikanın FTIR analiz bulguları	94
5.2.2. Modifiye silikanın SEM görüntüleme bulguları	97
5.2.3. Modifiye silikanın TGA analiz bulguları.....	97
5.3. Ag NP ile Yapılan Çalışmaların Bulguları	98
5.3.1. Gümüş nanopartiküller (Ag NP)	98
5.3.1.1. Gümüş nanopartiküllerin UV-Vis analiz bulguları.....	99
5.3.1.2. Gümüş nanopartiküllerin FTIR analiz bulguları	106
5.3.1.3. Gümüş nanopartiküllerin SEM bulguları	107
5.3.2. SiO ₂ @Ag partiküllerine ait bulgular ve karakterizasyon.....	108
5.3.2.1. Su ortamında hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerine ait bulgular ve karakterizasyon.....	109
5.3.2.1.1. Su ortamında hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin SEM bulguları	110

5.3.2.1.2. Su ortamında hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin SEM-EDS analiz bulguları	117
5.3.2.1.3. Su ortamında hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin FTIR analiz bulguları	119
5.3.2.1.4. Su ortamında hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin XRD analiz bulguları	120
5.3.2.1.5. Su ortamında hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin TGA analiz bulguları	122
5.3.2.2. Etanol ortamında hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin karakterizasyonu.....	125
5.3.2.2.1. Etanolde hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin SEM bulguları	125
5.3.2.2.2. Etanolde hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin FTIR analiz bulguları	128
5.3.2.2.3. Etanolde hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin TGA analiz bulguları	129
5.3.2.3. Farklı silanlar (APTMS, CPTMS, APTES, MPTES) kullanılarak hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin karakterizasyonu	130
5.3.2.3.1. Farklı silanlarla hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin SEM, SEM-EDS analiz bulguları	130
5.3.2.3.2. Farklı silanlarla hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin FTIR analiz bulguları	133
5.3.2.3.3. Farklı silanlarla hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin TGA analiz bulguları	133
5.3.2.3.4. Farklı silanlarla hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin XRD analizleri.....	134
5.3.2.4. Ag ⁰ (indirgenmiş gümüş) ile hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin karakterizasyonu.....	135
5.3.2.4.1. Ag ⁰ ile hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin SEM ve SEM-EDS analiz bulguları	135
5.3.2.4.2. Ag ⁰ ile hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin FTIR analiz bulguları	137
5.3.2.4.3. Ag ⁰ ile hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin TGA analiz bulguları	138
5.3.2.4.4. Ag ⁰ ile hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin XRD analiz bulguları	139
5.1.5.1. SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin SEM ve SEM-EDS analiz bulguları	140
5.1.5.2. SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin TEM bulguları	143
5.1.5.3. SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin FTIR analiz bulguları.....	143

5.1.5.4. $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TGA analiz bulguları	146
5.1.5.5. $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin XRD analiz bulguları.....	147
5.2. Altın ile Yapılan Çalışmaların Bulguları.....	149
5.2.1. Altın nanopartiküller (Au NP)	149
5.2.1.1. Au NP' nin UV-Vis analiz bulguları	149
5.2.1.2. Au NP' nin FTIR analiz bulguları.....	152
5.2.1.3. Au NP'in TEM analiz bulguları	154
5.2.2. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin karakterizasyonu	154
5.2.2.1. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülüne ait SEM, SEM-EDS analiz bulguları.....	155
5.2.2.2. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülüne ait TEM analiz bulguları	158
5.2.2.3. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülüne ait FTIR analiz bulguları.....	158
5.2.2.4. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin TGA analiz bulguları.....	160
5.2.2.5. Biberiye ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin XRD analiz bulguları	160
5.2.3. Farklı silanlar kullanılarak hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülüne ait bulgular	161
5.2.3.1. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin SEM, SEM-EDS analiz bulguları	161
5.2.3.2. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin FTIR analiz bulguları.....	165
5.2.3.3. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin TGA analiz bulguları.....	165
5.2.3.4. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin XRD analiz bulguları	166
5.2.4. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin karakterizasyonu	167
5.2.4.1. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TEM analiz bulguları	168
5.2.4.2. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin FTIR analiz bulguları.....	171
5.2.4.3. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TGA analiz bulguları	171
5.2.4.4. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin XRD analiz bulguları	172
5.3. Antibakteriyel Aktivitelere Ait Bulgular	173
5.4. Fotokatalitik Aktivite	180
5.4.1. Ag NP ile hazırlanan partiküllerin fotokatalitik aktiviteleri	181
5.4.2. Au NP ile hazırlanan partiküllerin fotokatalitik aktiviteleri	185
5.4.3. Partiküllerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması	189
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	191
6.1. Öneriler.....	195
KAYNAKLAR	197

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Farklı silanol grupların orta IR aralığında (400-4000 cm ⁻¹) pik yerleri (Demetgül, 2008)	16
Çizelge 2.2.	Gram-negatif ve gram-pozitif bakterilerinin hücre duvar yapıları	25
Çizelge 2.3.	Metilen Mavisi Yapısı	37
Çizelge 2.4.	Metil Oranj Yapısı	37
Çizelge 4.1.	TiO ₂ kabuk oluşumu için farklı çözücü ve kimyasallar ile hazırlanan çözeltiler.....	81
Çizelge 5.1.	Su ortamında SiO ₂ @Ag partiküllerinin sentezinde kullanılan bioözüt miktarlarının optimizasyon değerlendirmesi (D: Bezemenin gerçekleştiği partiküller).....	111
Çizelge 5.2.	SiO ₂ @Ag partiküllerinin etanol ortamında sentezi için yapılan deneylerin şematik gösterimi (D: Bezemenin gerçekleştiği partiküller)	126
Çizelge 5.3.	Kekik ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler	150
Çizelge 5.4.	Biberiye ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler	151
Çizelge 5.5.	Rezene ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler	151
Çizelge 5.6.	Zeytin karasuyu ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler .	151
Çizelge 5.7.	Anason ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler.....	152
Çizelge 5.8.	SiO ₂ @Ag partiküllerinin (kekik özütü, aktifleştirilmiş silika) mikroorganizmalara karşı gösterdikleri etkilerin inhibisyon zon değerleri.....	174
Çizelge 5.9.	SiO ₂ @Ag partiküllerinin (rezene özütü, aktifleştirilmiş silika) mikroorganizmalara karşı gösterdikleri etkilerin inhibisyon zon değerleri.....	176
Çizelge 5.10.	SiO ₂ @Ag partiküllerinin (rezene özütü, aktifleştirilmemiş silika) mikroorganizmalara karşı gösterdikleri etkilerin inhibisyon zon değerleri.....	177
Çizelge 5.11.	Farklı silanlar ile hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin inhibisyon zon değerleri	178
Çizelge 5.12.	Farklı silan bileşikleri ile hazırlanan SiO ₂ @Au partiküllerinin inhibisyon zonları	180
Çizelge 5.13.	MM ile fotokatalitik giderim kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları	182
Çizelge 5.14.	MO ile fotokatalitik giderim kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları	183

Çizelge 5.15. MM ile fotokatalitik giderim kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları	186
Çizelge 5.16. MO ile fotokatalitik giderim kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları	187



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Silikanın moleküler yapısı	14
Şekil 2.2.	Yüzey silanollerinin tipleri (Demetgül, 2008)	15
Şekil 2.3.	Silika yüzeyinde selat oluşturuıcı (R) gruplar (Demetgül, 2008)	17
Şekil 2.4.	Gram-negatif ve pozitif bakterilerinin hücre duvarlarındaki farklar (bilim teknik, 2002)	26
Şekil 2.5.	İletken, yalıtkan ve yarı iletken e ait bant enerji seviyeleri (Sayılkan, 2007)	29
Şekil 2.6.	Yarı metal oksitlerin bant enerji seviyeleri (Rajeshwar vd., 1997).	30
Şekil 2.7.	Foton uyarımı sonucu yarı iletken yüzeyinde oluşan reaksiyonlar (Sayılkan, 2007)	31
Şekil 2.8.	Titanyum (a) rutil, (b) anataz ve (c) brokit kristal yapısı (Carp vd., 2004)	34
Şekil 2.9.	PVP'nin kimyasal formülü	40
Şekil 2.10.	CTAB' ın kimyasal yapısı	40
Şekil 3.1.	Aloe barbadensis'ten elde edilen üçgen veya altıgen şekilli Au NP'in şematik gösterimi (Elizondo vd., 2012)	42
Şekil 3.2.	Silikanın altınla bezenmesinin şematik gösterimi (Luo vd., 2013)	43
Şekil 3.3.	Au NP nin biyosentezle eldesinin şematik gösterimi (Paul vd., 2013)	44
Şekil 3.4.	Biyosentezde kullanılan bitki özütlerinin olası bileşenleri (Dubey vd., 2009; Huang vd., 2007)	49
Şekil 3.5.	Silika'nın Ag NP ile bezenmesi (Flores vd., 2008)	52
Şekil 3.6.	Silika yüzeyine CPTMS'nin immobilizasyonu (Gübbük vd., 2006)	53
Şekil 3.7.	SiO ₂ @Au kompozit malzemenin modifiye şeması (Xua vd., 2007)	54
Şekil 3.8.	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Au/SiO ₂ kompozit yapının sentez şeması (Ge vd., 2008)	55
Şekil 3.9.	Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -Ag manyetik kompozit sentezinin şematik gösterimi (Zhang vd., 2011)	56
Şekil 3.10.	h- SiO ₂ / TiO ₂ oluşum şeması (Shen vd., 2011)	57
Şekil 3.11.	MPTMS silika@M (M = Ag, Au, Pd ve Pt) partiküllerin sentezi (Park vd., 2011)	58
Şekil 3.12.	SiO ₂ @Ag çekirdek-kabuk yapılarının sentez basamakları (Choma vd., 2012)	59

Şekil 3.13.	Platin nano kürelerin sentezi için şematik gösterimi (Kwak vd., 2013)	60
Şekil 3.14.	Ag/Fe ₃ O ₄ hidrotermal sentez ile oluşum şeması (Amarjargal vd., 2013)	62
Şekil 3.15.	SiO ₂ @Au@TiO ₂ core-shell nanoyapıların oluşum şeması (Ye vd., 2013)	64
Şekil 3.16.	SiO ₂ @TiO ₂ @AuNP ve SiO ₂ @AuNP@TiO ₂ 'nin şematik gösterimi (jang vd., 2014)	65
Şekil 3.17.	Elektron-boşluk ve OH radikali oluşumu (a) SiO ₂ -TiO ₂ partikülü (b) SiO ₂ -Ag/Au-TiO ₂ partikülleri (Huerta Aguilar vd., 2015)	67
Şekil 4.1.	Silika eldesinin şematik gösterimi	71
Şekil 4.2.	Silikanın modifikasyon şekilleri	72
Şekil 4.3.	Silikanın HCl ile modifikasyonunun şematik gösterimi	73
Şekil 4.4.	Silikanın toluen ile modifikasyonunun şematik gösterimi	74
Şekil 4.5.	Biyosentez ile Ag NP eldesinin şematik gösterimi	76
Şekil 4.6.	Silikanın yüzeyine gümüş bezemenin şematik gösterimi (çözücü saf su)	77
Şekil 4.7.	Silikanın yüzeyine gümüş bezemenin şematik gösterimi (çözücü: etanol)	78
Şekil 4.8.	Silikanın yüzeyine Ag NP bezemenin şematik gösterimi (çözücü saf su)	79
Şekil 4.9.	SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin sentezinin şematik gösterimi (çözücü saf su)	80
Şekil 4.10.	SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin sentezinin şematik gösterimi (çözücü saf su)	80
Şekil 4.11.	SiO ₂ @Au partiküllerinin sentezinin şematik gösterimi	82
Şekil 4.12.	SiO ₂ @Au@TiO ₂ partiküllerinin şematik gösterimi	83
Şekil 4.13.	Fotokatalitik giderimin şematik gösterimi	85
Şekil 5.1.	Sol jel yöntemiyle sentezlenen silikanın şematik gösterimi	88
Şekil 5.2.	TEOS' tan asit ya da baz katalizörlüğünde elde edilen silika jel yapıları (Türünç, 2007)	88
Şekil 5.3.	Silikanın FTIR analizi	89
Şekil 5.4.	Silikanın SEM görüntüsü	90
Şekil 5.5.	Silikanın SEM görüntüsü	90
Şekil 5.6.	Silikanın XRD spektrumu	91
Şekil 5.7.	Silikanın TGA eğrisi	92

Şekil 5.8.	Silikanın 3-aminopropiltrimetoksisilan ile modifikasyonunun şematik gösterimi	93
Şekil 5.9.	(a) Silika (b) HCl ile aktive edilmiş silikanın FTIR spektrumu	95
Şekil 5.10.	Toluen ile aktive edilen silikanın FTIR spektrumu	96
Şekil 5.11.	Aminosilan ile modifiye edilmiş silikanın FTIR spektrumu	96
Şekil 5.12.	Modifiye edilmiş silikanın SEM görüntüleri (a), (b).....	97
Şekil 5.13.	Silika, APTMS ile modifiye olmuş silika ve aktif silikanın TGA eğrileri	98
Şekil 5.14.	Kereviz özütüyle indirgenmiş Ag NP'e ait UV-Vis spektrumu	100
Şekil 5.15.	Anason özütüyle indirgenmiş Ag NP'e ait UV-Vis spektrumu.....	100
Şekil 5.16.	Dereotu özütüyle indirgenmiş Ag NP'e ait UV-Vis spektrumu	101
Şekil 5.17.	Rezene özütüyle indirgenmiş Ag NP'e ait UV-Vis spektrumu	101
Şekil 5.18.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.1 M AgNO ₃ , 4 g Rezene ve 2 ml bitki özütü).....	102
Şekil 5.19.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 4 g Rezene ve 2 ml bitki özütü).....	102
Şekil 5.20.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 2 g Rezene ve 2 ml bitki özütü).....	103
Şekil 5.21.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 4 g Rezene ve 2 ml bitki özütü).....	103
Şekil 5.22.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 6 g Rezene ve 2 ml bitki özütü).....	103
Şekil 5.23.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 8 g Rezene ve 2 ml bitki özütü).....	104
Şekil 5. 24.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 2 g Anason ve 0.5 ml bitki özütü).....	104
Şekil 5.25.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 2 g Anason ve 1 ml bitki özütü).....	105
Şekil 5. 26.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 2 g Anason ve 1.5 ml bitki özütü).....	105
Şekil 5.27.	Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO ₃ , 2 g Anason ve 2 ml bitki özütü).....	105
Şekil 5.28.	Farklı pH'larda sentezlenen metalik gümüşe ait UV-Vis spektrumu.....	106
Şekil 5.29.	a) bitki özütün, b) bitki özütü+ AgNO ₃ ve c) Ago FTIR spektrumları	107
Şekil 5.30.	Ag ⁰ SEM görüntüsü	108
Şekil 5.31.	Ag ⁰ SEM görüntüsü	108

Şekil 5.32.	SiO ₂ @Ag partiküllerinin oluşumuna ait şematik gösterimi	110
Şekil 5.33.	0.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	111
Şekil 5.34.	1.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	112
Şekil 5.35.	1.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	112
Şekil 5.36.	2.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	112
Şekil 5.37.	2.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	113
Şekil 5.38.	3.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	113
Şekil 5.39.	0.5 ml kekik özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	114
Şekil 5.40.	1.0 ml kekik özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	114
Şekil 5.41.	3.0 ml kekik özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	114
Şekil 5.42.	3.5 ml kekik özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	115
Şekil 5.43.	1.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	115
Şekil 5.44.	1.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	116
Şekil 5.45.	2.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	116
Şekil 5.46.	2.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	116
Şekil 5.47.	3.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	117
Şekil 5.48.	3.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü	117
Şekil 5.49.	1.0 ml rezene ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikanın SEM-EDS analizi	118
Şekil 5.50.	0.5 ml kekik ile hazırlanan Ag NP aktif silikanın SEM-EDS analizi.....	118
Şekil 5. 51.	2.0 ml rezene ile hazırlanan Ag NP bezeli silikanın SEM-EDS analizi.....	118

Şekil 5.52.	Rezene ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikaların FTIR spektrumları	119
Şekil 5.53.	Kekik ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikaların FTIR spektrumları	120
Şekil 5. 54.	Rezene ile hazırlanan Ag NP bezeli silikaların FTIR spektrumları...	120
Şekil 5.55.	Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın XRD spektrumu.....	121
Şekil 5.56.	Kekik ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın XRD spektrumu.....	121
Şekil 5.57.	Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli silikanın XRD spektrumu	122
Şekil 5.58.	Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın TGA eğrileri.....	123
Şekil 5.59.	Kekik ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın TGA eğrileri.....	123
Şekil 5.60.	Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli silikanın TGA eğrileri.....	124
Şekil 5.61.	Farklı silikalardan oluşmuş SiO ₂ @Ag partiküllerinin ve saf silikanın TGA eğrileri	125
Şekil 5.62.	0.5 ml rezene özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikanın SEM görüntüsü	126
Şekil 5. 63.	0.5 ml kekik özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikanın SEM görüntüsü	127
Şekil 5.64.	0.5 ml kekik özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikanın SEM-EDS analiz değerleri.....	127
Şekil 5.65.	Kekik özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli silikanın SEM görüntüleri (a), (b).....	128
Şekil 5.66.	(1) 0.5 ml kekik özütü (2) 0.5 ml rezene özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikaların FTIR spektrumları.....	129
Şekil 5.67.	0.5 ml kekik ve rezene özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikaların TGA eğrileri.....	130
Şekil 5.68.	APTES ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın SEM görüntüleri.....	131
Şekil 5.69.	APTES ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın SEM-EDS analizi değerleri.....	131
Şekil 5. 70.	CPTMS ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın EDAX görüntüleri.....	131
Şekil 5.71.	CPTMS ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın SEM –EDS analiz değerleri.....	132
Şekil 5.72.	MPTES ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın EDAX görüntüsü	132
Şekil 5.73.	MPTES ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın SEM-EDS analiz değerleri.....	132

Şekil 5.74.	Farklı silanlarla bezeli silikaların FTIR spektrumları.....	133
Şekil 5.75.	Farklı silanlarla bezeli silikaların TGA eğrileri.....	134
Şekil 5.76.	Farklı silanlarla modifiye edilmiş gümüş bezeli silikaların XRD spektrumları	135
Şekil 5. 77.	Ag ⁰ ile bezenen silikanın SEM görüntüsü (a), (b)	136
Şekil 5. 78.	Ag ⁰ ile bezenen silikanın SEM-EDS görüntüleri	137
Şekil 5.79.	Ag ⁰ ile bezenen silikanın FTIR spektrumu.....	138
Şekil 5.80.	Ag ⁰ ile bezenen silikanın TGA eğrisi	138
Şekil 5.81.	Ag ⁰ ile bezenen silikanın XRD spektrumu	139
Şekil 5. 82.	Etanolde PVP ile hazırlanan SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin SEM-EDS görüntüsü	141
Şekil 5.83.	Etanolde PVP ile hazırlanan SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin SEM-EDS analizi.....	141
Şekil 5.84.	Suda PVP ile hazırlanan SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin SEM-EDS görüntüsü.....	141
Şekil 5.85.	Suda PVP ile hazırlanan SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin SEM-EDS analizi	142
Şekil 5.86.	Suda CTAB ile hazırlanan SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin SEM-EDS görüntüsü	142
Şekil 5. 87.	Suda CTAB ile hazırlanan SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin SEM-EDS analizi.....	142
Şekil 5.88.	Etanolde PVP ile sentezlenen SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin TEM görüntüsü	144
Şekil 5.89.	Suda PVP ile sentezlenen SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin TEM görüntüsü	144
Şekil 5.90.	Suda CTAB ile sentezlenen SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin TEM görüntüsü	145
Şekil 5.91.	SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin FTIR spektrumu	145
Şekil 5.92.	SiO ₂ @Ag partiküllerinin FTIR spektrumu	145
Şekil 5. 93.	Farklı ortamlarda sentezlenen SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin FTIR spektrumları.....	146
Şekil 5.94.	SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin TGA eğrileri	147
Şekil 5.95.	SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin XRD spektrumu.....	148
Şekil 5. 96.	Silika, SiO ₂ @Ag, SiO ₂ @Ag@TiO ₂ partiküllerinin karşılaştırmalı XRD spektrumu	148
Şekil 5.97.	Au NP'nin (4 ml biberiye) UV spektrumu, 1. dakika ve 3. saatteki renk dönüşümleri	152

Şekil 5.98. Au NP'nin (0.25 ml zeytin karasuyu) UV spektrumu, 1. dakika ve 3. saatteki renk dönüşümleri	152
Şekil 5.99. 0,001 M HAuCl ₄ FTIR spektrumu	153
Şekil 5.100. Au NP'ye ait FTIR spektrumu	153
Şekil 5.101. Au NP ait TEM görüntüsü (a), (b)	154
Şekil 5.102. SiO ₂ @Au partiküllerinin (biberiye) SEM görüntüsü	156
Şekil 5.103. Biberiye ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM-EDS analizi	156
Şekil 5.104. Kekik ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM görüntüsü	157
Şekil 5.105. Kekik ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM-EDS analizi	157
Şekil 5.106. Zeytin karasuyu ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM görüntüsü	157
Şekil 5.107. Zeytin karasuyu ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM-EDS analizi	158
Şekil 5. 108. SiO ₂ @Au'nun TEM görüntüsü	158
Şekil 5.109. Silikanın FTIR spektrumu	159
Şekil 5.110. SiO ₂ @Au partiküllerinin FTIR spektrumu	159
Şekil 5. 111. SiO ₂ @Au partiküllerinin TGA eğrisi	160
Şekil 5.112. SiO ₂ @Au partiküllerinin XRD spektrumu	161
Şekil 5.113. SiO ₂ @Au partiküllerinin (APTMS) SEM görüntüsü	162
Şekil 5. 114. SiO ₂ @Au partiküllerinin (APTMS) SEM EDS analizi	162
Şekil 5. 115. SiO ₂ @Au partiküllerinin (CPTMS) SEM görüntüsü	163
Şekil 5.116. SiO ₂ @Au partiküllerinin (CPTMS) SEM EDS analizi	163
Şekil 5.117. SiO ₂ @Au partiküllerinin (MPTMS) SEM görüntüsü	163
Şekil 5.118. MPTMS ile elde edilen SiO ₂ @Au partiküllerinin SEM EDS analizi	164
Şekil 5.119. SiO ₂ @Au partiküllerinin (APTMS) SEM görüntüsü	164
Şekil 5.120. APTMS ile elde edilen SiO ₂ @Au partiküllerinin SEM EDS analizi	164
Şekil 5.121. SiO ₂ @Au partiküllerine ait FTIR spektrumları	165
Şekil 5.122. SiO ₂ @Au partiküllerine ait TGA eğrileri	166
Şekil 5.123. SiO ₂ @Au partiküllerine ait XRD spektrumları	167
Şekil 5.124. SiO ₂ @Au@TiO ₂ partiküllerinin (Etanol, PVP) TEM görüntüleri (a), (b)	169
Şekil 5.125. SiO ₂ @Au@TiO ₂ partiküllerinin (Su, PVP) TEM görüntüsü	169

Şekil 5.126. SiO ₂ @Au@TiO ₂ partiküllerinin (Su, CTAB) TEM görüntüleri(a), (b), (c)	170
Şekil 5.127. SiO ₂ @Au@TiO ₂ partiküllerinin FTIR spektrumları	171
Şekil 5.128. SiO ₂ @Au@TiO ₂ partiküllerinin TGA eğrileri	172
Şekil 5.129. SiO ₂ @Au@TiO ₂ partiküllerinin XRD spektrumları	172
Şekil 5.130. Au NP ile hazırlanmış partiküllerinin XRD spektrumu.....	173
Şekil 5.131. SiO ₂ @Ag partiküllerinin (kekik özütü, aktifleştirilmiş silika) (a) S. aureus'a karşı (b) P. aeruginosa'a karşı antibakteriyel aktiviteleri	175
Şekil 5.132. SiO ₂ @Ag partiküllerinin (rezene özütü, aktifleştirilmiş silika) (a) B.subtilis 'a (b) S. aureus'a karşı antibakteriyel aktiviteleri.....	176
Şekil 5.133. SiO ₂ @Ag partiküllerinin (rezene özütü, aktifleştirilmemiş silika) (a) S. aureus'a karşı (b) P. aeruginosa'a karşı antibakteriyel aktiviteleri	177
Şekil 5. 134. Farklı silanlar ile SiO ₂ @Ag partiküllerinin (a) E. Coli' ye karşı (b) S. aureus'a karşı antibakteriyel aktiviteleri	178
Şekil 5.135. SiO ₂ @Au partiküllerinin (a) E. Coli'ye karşı (b) C. albicans'a karşı antimikrobiyal aktivite	179
Şekil 5.136. Farklı silan bileşikleri ile hazırlanan SiO ₂ @Ag partiküllerinin (a) C. albicans' ye karşı (b) S. aureus'a karşı antimikrobiyal aktiviteleri	180
Şekil 5.137. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MM'ne ait % giderimleri.....	182
Şekil 5.138. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MM giderimine ait kinetik parametrelerin değişimi	182
Şekil 5.139. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MO'a ait % giderimleri	183
Şekil 5.140. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MO giderimine ait kinetik parametrelerin değişimi	184
Şekil 5.141. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MO, MM giderimleri.....	184
Şekil 5.142. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MM'ne ait % giderimleri.....	185
Şekil 5.143. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MM giderime ait kinetik parametrelerin değişimi	186
Şekil 5.144. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MO'a ait % giderimleri	187
Şekil 5.145. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MO giderime ait kinetik parametrelerin değişimi	187
Şekil 5.146. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MM ve MO'a ait % giderimleri.....	188
Şekil 5.147. TiO ₂ kaplı partiküllerin MM ve MO giderimlerinin karşılaştırılması	189

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

FTIR	Fourier Transmisyon Infrared Spektroskopi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskop
EDS	Enerji Dispersiyon Stabilite
XRD	X-Ray Difraksiyon
CTAB	Setiltrimetil amonyum bromür
PVP	Polivinilpirolidon
TBT	Tetrabütil titanat
TEOS	Tetra Etil Orto Silikat
MO	Metil Oranj
MM	Metilen Mavisi
APTMS	3- Aminipropil tri metoksisilan
APTES	3- Aminipropil tri etoksisilan
CPTMS	3- Kloropropil tri metoksisilan
MPTES	3-Merkaptopropil tri etoksilan
Ag NP	Gümüş nanopartiküller
Au NP	Altın nanopartiküller
SiO ₂ @Ag	Gümüş bezeli silika partikülü
SiO ₂ @Au	Altın bezeli silika partikülü
SiO ₂ @Ag@TiO ₂	Titanyum kaplı gümüş bezeli silika partikülü
SiO ₂ @Au@TiO ₂	Titanyum kaplı altın bezeli silika partikülü

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte ihtiyaçlar da artmaktadır. Artan talebi karşılamak üzere üretimin de artmasıyla her geçen gün atık düzeyi de yükselmektedir. Hayatımızı kolaylaştıran ve aynı zamanda renklendiren plastikler, kozmetikler, kumaşlar, pestisitler, sıvı kristaller, yapay organlar, medikal ürünler gibi kimyasallar günümüzde çoğu kişi tarafından dünyamızı tehdit eden evrensel kirliliğin temel kaynağı olarak görülmektedir. Çevreye olabildiğince az zarar veren ve bu nedenle de üretimde daha az düzenleme gerektiren, kirliliği en aza indirmeyi hedefleyen kimi ilkeleri benimseyen yeşil kimya, günümüzde insanlığın karşı karşıya kaldığı birçok soruna (iklim değişiklikleri, sürdürülebilir tarım, enerji, toksikler...) çözüm üretmektedir. Bu yüzden sürdürülebilir bir gelişim için vazgeçilmez bir araçtır (Gerçek, 2012).

Nano Teknoloji bilgisayarlar, yapılar, elbiseler ve materyalleri değiştirerek yeni ürünler ve yaşam tarzı oluşturmuştur. Bu nedenle bu teknolojiye üretilen nano yapıların kompozit malzemelerin sürdürülebilir bir yaşam için yeşil kimya ile uyumluluğu zorunlu hale gelmiştir. Nano teknolojinin kalbi olan metal taneciklerin farmakolojik, biyomedikal, kataliz, biosensörleme, elektronik gibi uygulamalar ve manyetik cihazların yapımında uygun, geniş yelpazede ticari üretime elverişli olması gibi avantajlarından dolayı günümüzde sıkça kullanılır hale gelmiştir. Klasik sentez yöntemleri karmaşık ve çok pahalı olması, toksik madde kullanımı gerektirmesinin ise bu partiküllerin dezavantajlarıdır. Biyosentez ile bitki ekstraktı, mikrop, mantar, maya, alg, virüs vb. canlı organizma ya da bitkiler kullanarak nanotanecik sentezlemek daha avantajlı olmakta ve çevreyle dost partiküller üretilmektedir.

Günümüzde elde edilen bu nano yapılar tek başlarına ihtiyacı karşılamadığı için birçok özelliğin bir arada olduğu çekirdek-kabuk (core-shell) yapıları sentezlenmiştir. Yeni sentez teknikleri ile istenilen boyutta, istenilen şekilde (çubuk, silindirik, kübik vb) ve istenilen özelliklerde sentezlenmesini de sağlamaktadır. Nanoteknoloji de silisyum dioksit (SiO_2) en çok kullanılan malzemedir. Çekirdek-kabuk yapılarda ise özellikle

silika çekirdek üzerine altın veya gümüş nano kabuklar dikkat çekicidir. Bununla birlikte platin, paladyum, nikel ve bakır gibi başka metaller de çekirdek-kabuk sentezi için kullanılmaktadır.

Çeşitli şekillerde sentezlenen core-shell yapılardan bazıları şunlardır: a) modifiye edilmiş yüzeye nanopartikülün bağlanması; b) indirgenen metallerin yüzeye bağlanması; c) çeşitli metal tuzlarıyla indirgenmiş metalle kaplanması; d) içi boş halkalar şeklinde kaplanması; e) çekirdek, kabuk, kabuk, kabuk; f) büyük dielektrik parçacık içinde küçük metal nanoparçacıkların kapsüllemesi; g) dielektrik özellikteki çekirdek üzerine magnetik nanopartiküller içeren metal kabuk ve; h) çekirdek üzerine metal bezeme... vb (Jankiewicz, 2012). Böyle malzemelerin en çok kullanım alanlarından birisi antibakteriyel aktiviteler diğeri ise kirleticilerin ışık varlığında fotokatalitik giderimidir.

Antibakteriyel aktivite gösteren partiküller tekstil sanayi, su dezenfeksiyonu, ilaç ve gıda paketlenme gibi alanlarda oldukça önemlidir. İnorganik antibakteriyel maddeler, organik antibakteriyel partiküllere göre dayanıklılık açısından malzeme, ısı direnci, toksisite ve diğeri çeşitli özellikleri nedeniyle üstündür. İnorganik nanopartiküller arasında, gümüş ve altın nanopartiküller temel karakteristik özellikleri nedeniyle etkili bir antimikrobiyal ajan olarak öne çıkmaktadır. Uzun süreli uygulamalarda antibakteriyel performansının düşmemesi için TiO_2 , SiO_2 , zeolitler ve aktif karbon lifleri ile desteklenmektedir. Çekirdek-kabuk kompozitler, yüksek antibakteriyel aktivitesi, düşük toksisite, kimyasal kararlılık, uzun süreli kullanım gibi antibakteriyel bir ajan olarak birçok avantajları vardır (Dhanalekshmi, 2014).

Fotokatalitik giderim sağlayan maddeler gıdadan ilaca, kâğıttan içeceklere, kimyadan tekstile, metalurjiden petrokimyaya, çimentodan deriye büyük bir çeşitlilik gösteren sanayi tesislerinden sulara boşalan çok farklı atık maddeyi (radyoaktif atıklar, pestisitler, yüzey aktif maddeleri ve petrol ile petrol türevleri) temizlemek için kullanılmaktadır. Çünkü günümüzde hala kullanılan klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel yöntemler böyle endüstriyel atıkların bulundukları ortamlardan temizlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte maliyetli olması, bazılarının ikinci bir kirlilik oluşturmamasından dolayı cazibesini yitirmiştir.

Bu boşluğu en iyi nanopartiküller ve mikropartiküller ile fotokataliz yöntemi doldurmaktadır. Yapılan çalışmalar göre fotokatalizde, kirlilikler giderilirken zehirli olmayan, ucuz, kararlı yarı iletkenler TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , CdSe gibi fotokatalizörler kullanılmaktadır. Böylece katalizör yüzeyinde elektron-boşluk çiftleri oluşmakta ve bu çiftler redoks tepkimelerine girerek hidroksil radikallerini üretmektedir. Bu radikallerin kirlilikleri CO_2 , H_2O ve mineral asitlere dönüştürmesiyle giderim gerçekleşmektedir (Çalık, 2008). Ayrıca bu fotokatalizörlerin yüzey modifikasyonu ile kompozit mikroküre partikül haline getirilip kullanılması da son yıllarda popüler bir hal almıştır. Bu fonksiyonel mikro küreler geliştirilmiş fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle katalizde, optik aygıtlarda, yapay hücrelerde, kimyasal ve biyolojik sensörler gibi alanlarda da tek bileşenli olanlara göre daha yaygın olduğu ifade edilmektedir (Vaizoğullar, 2013).

1.1.Amaç ve Kapsam

Bu çalışmada biyosentez yöntemi kullanılarak Ag NP ve Au NP ile SiO_2 , $\text{SiO}_2@\text{Ag}$, $\text{SiO}_2@\text{Au}$, $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partikülleri elde edilmiştir. Tüm sentezler, normal laboratuvar koşullarında, oda sıcaklığında, yeşil kimya ilkelerine uygun yürütülmüştür. Sentezlenen mikro partiküllerin yapılarının aydınlatılmasında ise ileri görüntüleme ve spektroskopik yöntemler (FTIR, XRD, SEM-EDS, TEM, TGA, UV-VIS) kullanılmıştır.

Kolay, ekonomik ve oda koşullarında sentezlenen küresel ve nano boyutlu partiküller silika destek maddesi üzerine bezenmiş, fonksiyonel özellikler kazandırılmak için sonra TiO_2 kabuğu ile kaplanarak kompozit malzemeler elde edilmiştir. Böylece partiküllere hem antimikrobiyal hem de fotokatalitik aktiviteler kazandırılmıştır. Antibakteriyel ve mikrobiyel etki gösteren partiküller tıp, kataliz, biyo-sensörler, kimyasal sensörler, çevre iyileştirme, yarı iletkenler ve fotovoltaiik cihazlarda kullanımını daha uygun hale getirmiştir.

Kontrol edilebilir kabuk kalınlıklarına sahip partiküller hazırlanmış, bezenen metallerle partiküllerin bant boşluğu enerjisi düşürülerek UV ışığı altında organik maddelerin giderimi sağlanmıştır. Basit, maliyeti düşük yöntemlerle farklı özelliklere sahip kompozit partiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanopartiküller

Günümüzde nanometre boyutlarına sahip maddelerin anlaşılması ve kontrollü olarak tanımlanan nanoteknoloji, boyutu 100 nm'den küçük aygıtların üretilmesi ve uygulamalarını içermektedir (Mamalis, 2007). Nanopartikül ve nanokristal malzemelerin boyutunun küçülmesine karşı değişen ve gelişen eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle kullanımları oldukça yaygındır. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı/hacim oranı artmakta ve birim hacim başına çok yüksek yüzey alanlarına ulaşılabilmektedir. Ayrıca, boyut küçülmesine paralel olarak partiküllerin optik özellikleri de değişmekte ve böylece partiküllerin optik ve floresans uygulamalarında yeni kullanım alanları ortaya çıkmaktadır. Nanopartiküller bununla birlikte, materyallerin sertliklerinin ve esnekliklerinin artırılmasında ve polimerik yapıların güçlendirilmesinde kullanılmaktadır (Papazoglou ve Parthasarathy, 2007).

Gümüş nanopartiküller eşsiz elektronik, mekanik, manyetik ve optik özelliklerinden dolayı günümüzde oldukça ilgi görmektedir ve paketleme ve işleme sistemlerinde, lastik, tekstil, kozmetik ve gıda ürünlerinde, yara bakımı ürünlerinde, teşhis ve ilaç salınımı gibi medikal uygulamalarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Khan vd., 2011).

Altın nanopartiküller elektriksel, kimyasal ya da optik özellikleri nedeni ile son yıllarda oldukça büyük ilgi çekmektedir. Bu durumun altında yatan temel neden, bazı maddelerin nano boyutlara inmeleriyle beraber makro boyutta gösterdikleri özelliklerinden farklı özellikler kazanabilmeleridir. Altın nanopartiküller, görünür bölgedeki plazmon rezonanslarından dolayı ışınların çok iyi absorplanmasını veya saçınmasını sağlarlar. Bu da onların optik olarak kullanımlarını mümkün kılar. Görünür ışık ile kullanılabilmelerinin yanı sıra, X-ışınları ve elektron dalgaları ile görüntüleme işlemlerinde de kullanılır. Altın nanopartiküllerin sıklıkla kullanılmalarının bir nedeni ise bağışıklık sisteminde herhangi bir uyarıya neden

olmaması ve alerjik etkiler yaratmamasıdır. Bu durumun sağlayabileceği en büyük avantajlardan biri ise altın nanopartiküllerin kontrollü ilaç taşıma sistemlerinde kullanılabilmesidir. Bu yolla istenilen ilaç, vücudun istenilen bölgesine, istenilen miktarda ulaştırılabilmektedir. Çeşitli ilaçların, DNA'nın, RNA'nın ve protein gibi biyomoleküllerin, parçacıkların yüzeyine tutunarak taşınması sağlanabilmektedir. Böylece, altın nanopartiküllerin optik ve taşıyıcı özellikleri birleşerek, görüntüleme işlemlerinde kullanımlarını ön plana çıkartmaktadır. Hastalıklı dokuların yerlerinin tespiti de bu yolla mümkün olmaktadır (Hostetler vd., 1999).

2.1.1. Nanopartiküllerin sentez yöntemleri

Nanopartiküllerin sentez yöntemlerinden bazıları şunlardır;

2.1.1.1. Elektrokimyasal sentez yöntemi

Elektrokimyasal sentez katı yüzeyler üzerinde inorganik kaplama oluşturmak için kullanılan bir metottur. Bu metot, son on yıldan beri genellikle periyodik cetvelin III-V ve VI gruplarında yer alan elementlerin kendi aralarında oluşturdukları bileşiklerle yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır. Metot elementel haldeki metalin, okside olmasını ve çözeltiye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini içermektedir. Proseste bulunan tetraalkil amonyum tuzu gibi düzenleyiciler, partiküllerin katot yüzeyinde birikmesini önler. Bu metot temelde bir kaplama örneğidir. Korozyona dayanıklılık, dekoratif uygulama ve fiziksel özelliklerin yüzeyde değiştirilmesi amacı ile uygulanır (Reetz ves Helbig, 1994).

2.1.1.2. Kimyasal indirgenme

Bu metot, metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde metalik nanopartiküllerin indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir (Devaux vd., 1993).

2.1.1.3. Sol Jel Yöntemi

Sol-gel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir çözelti meydana getirilmektedir. Bu çözeltinin belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde çözelti içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisinde bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmektedir. Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikler, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden neden olabileceğinden yeterince küçük (500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip) olmalıdır.

Jel ise kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklerle denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır (Esen, 2011).

Sol-gel Yönteminin Basamakları:

1. Alkoksit hidrolizi
2. Peptidleşme veya polimerizasyon
3. Jel eldesi
4. Kalsinasyon / Sinterleme

Sol-gel Yönteminin başlıca kullanım alanları ise şunlardır: Aşınmaya dayanıklı kaplamaların yapılması, Optik amaçlı kaplamalar (örneğin; yansıtma özelliği olmayan $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ kaplaması, lenslerde vb), fiber optiklerde, yüksek mukavemetli fiber üretimi ($\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ fiberleri gibi), elektronik ve manyetik malzemelerin üretimi (V_2O_5 , WO_3 , Fe_2O_3 gibi) dir (Pierre, 1998).

2.1.1.4. In situ (Yerinde) polimerizasyon yöntemi

In situ polimerizasyon ile nano partikül hazırlamak için iki yaklaşım mevcuttur. Birinci yaklaşımda çözücü olmayan fazda polimerize olacak monomer emülsifiye

edilmektedir (emülsifikasyon polimerizasyonu), ikinci yaklaşımda ise monomer, elde edilecek polimerin çözünmediği çözücünde çözündürülmektedir. Emülsiyondaki devamlı fazın yapısına bağlı olarak konvansiyonel emülsifikasyon polimerizasyonu ile ters emülsifikasyon polimerizasyonları farklıdır. Birinciside, sabit faz sulu (yağ/su emülsiyonu) iken, ters emülsifikasyon polimerizasyonunda ise organik (su/yağ emülsiyonu). Her iki durumda da monomer yüzey etken madde molekülleriyle çözünmediği fazda emülsifiye olmakta ve monomerlerin şişmesiyle misel yapılar oluşmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu bir fiziksel ya da kimyasal tetikleyici bir başlangıç maddesi varlığında gerçekleşir. Bu maddenin yarattığı enerji devamlı fazdaki serbest reaktif monomerlerin oluşmasını ve daha sonra bu monomerlerin reaktif olmamış çevredeki monomerlerle birleşmesini ve polimerizasyon zincir reaksiyonunu başlatmasını sağlar. Reaksiyon genellikle monomerin tam olarak tüketilmesiyle son bulur (Kavaz, 2011).

2.1.1.5. Mikro emülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon, termodinamik olarak kararlı ve izotropik iki birbirine karışmayan sıvının (örneğin yağ/su) surfaktan molekülünün yüzey gerilimini düşürmesiyle oluşan dispers sistemdir. Bu yöntemde önce, lipid (yağ asitleri veya gliseridler) eritilir. Su ve emülsiyon oluşturan karışım, lipidle aynı sıcaklıkta olacak şekilde ısıtılır ve erimiş lipide eklenerek karıştırılır. Oluşan sıcak veya ılık mikro emülsiyon, özel olarak geliştirilen termostatlı bir şırınga kullanılarak, aşırı miktardaki soğuk su (2–30C) içinde mekanik bir karıştırma ile disperse edilir. Fazla su, ultrafiltrasyon veya liyofilizasyon ile uzaklaştırılır.

Metal nanotanecekler klasik sentez yöntemleri ile istenilen büyüklük ve morfolojide sentezlenebilmelerine rağmen bu yöntemlerin sahip oldukları dezavantajların üstesinden gelebilmek için biyosentez gibi basit, uygun fiyatlı ve zararlı madde içermeyen yöntemler araştırılmaya başlanmıştır (Yıldız, 2003).

2.1.1.6. Biyosentez

Biyosentez, biyolojide canlı organizmalardaki kimyasal süreçleri belirten terimdir ve enerji kullanılarak gerçekleştirilen bu süreçler basit yapıdaki maddelerden daha

karmaşık ürünler elde edilmesini sağlar. Nanoteknolojideki tanımı ise bitki ekstraktı, mikrop, mantar, maya, alg, virüs v.b. canlı organizma ya da kimyasalları kullanarak nanotanecik sentezlemektir. Metal nanotaneciklerin yukarıda anlatılan klasik sentez yöntemleri karmaşık ve çok pahalı olması, toksik madde kullanımı gerektirmesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara uygun olmaması gibi birçok dezavantaj içermektedir. Biyosentez ise basit ve ekonomik oluşu, toksik madde kullanımı gerektirmemesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara uygun, geniş yelpazede ticari üretime elverişli olması gibi avantajlarından dolayı günümüzde sıkça kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (Yıldız, 2003).

Bir tepkimenin ya da bir materyalin doğaya uyumlu (yeşil) olabilmesi için;

- a) Güvenli
- b) Tek bir tepkime basamağı içermesi
- c) Atık üretmemesi
- d) Yenilenebilir hammaddelerin kullanılması
- e) Çevresel olarak kabul edilebilir olması
- f) Ürünün basit şekilde (tepkime ortamından) ayrıştırılabilmesi
- g) % 100 verim vermesi gibi özelliklere sahip olması gereklidir (Yıldız, 2003).

2.1.1.7. Yüzey Plazmon Rezonans (SPR)

Metal atomlarının çevrelerinde devamlı hareket eden elektron bulutlarına ışık parçacığı çarptığında yansıyarak geri döner. Bu esnada belli bir dalga boyunda gelen ışığın bir kısmı parçacık tarafından emilir ve taşıdığı enerjiden dolayı elektron bulutunun titreşmesine neden olur. Elektron bulutunun titreşimi “plazmon” olarak adlandırılır. Bu olay metaller için kızılötesi ışıma bölgesinde görülür (Dağlar, 2009).

Bir yüzeyde bulunan nanoboyuttaki metal parçacıkların, UV-visible bandında elektromanyetik dalgalarla uyarılması sonucu, yüzeydeki tüm atomların elektronlarının belli bir frekans (ya da dalga boyu) değerinde rezonansa girerek maksimum enerji soğurması durumunda yüzey plazman rezonans olarak adlandırılır. Metal nanoparçacıkların rezonansa girdiği frekans (ya da dalga boyu), ortamın kırıcılık

indisine oldukça bağılı olması nedeniyle bu metal nanoparçacıklara yapışan herhangi bir malzeme rezonans frekansını (ya da dalga boyunu) değiştireceğinden aynı dalga boyunda soğurulan elektromanyetik dalganın şiddeti ya da maksimum soğurulmanın gerçekleştiği dalga boyu referans alınarak metal nanoparçacıklara yapışan malzemenin dedeksiyonu yapılabilir.

2.2. Core-Shell (çekirdek-kabuk) Mikroküresel Partiküller

Genel olarak, bir çekirdek ve farklı veya aynı malzemeden oluşan bir kabuğun tek malzemede toplandığı dielektrik malzemeler, metaller, yarı iletken ve pigmentlerin çeşitli kombinasyonlarda bir araya gelmesiyle oluşan yapılardır. Oluşturulacak kombinasyon istenen core-shell tipine ve özelliklerine bağlıdır (Kalele vd., 2006).

Bu yapılar çeşitli uygulamalar için büyük ilgi çekmektedir. Örneğin, biyo-algılayıcı ve çeşitli sistemlerin lüminesans özelliklerini geliştirmek için, kolloitlerin kimyasal kararlılığını iyileştirmek için ve ilaç iletiminde kullanılmaktadır. Core-shell yapılar, pahalı bir çekirdeğin daha ucuz bir kabuk malzeme ile kaplanarak daha ekonomik materyal olarak sentezlenmesini sağlamaktadır.

Core-shell yapılarda çekirdek, kabuk ve ya kapsül olarak en çok kullanılan malzeme silikadır. Çekirdek ile kabuğun farklı şekillerde (nanohalkalar, nanoçubuklar ve nanoküreler gibi) birleşmesi çeşitli özellikte yapılar oluşmasına neden olmaktadır. Çekirdeğin bir metalle ya da yarımetalle kaplanması veya bezenmesi, çekirdeğin aynı ya da farklı birkaç metalle ya da yarı metalle bezenip kaplanması, metallerin bağlanması ya da tuzlarıyla indirgenen atomlarla bezenmesi, kalsinasyonla içi boş yapıların, kuantum kabarcıklarının sentezlenmesi olası yapılardan bazılarıdır.

2.2.1. Core-shell partikülleri sentez yöntemleri

Core-shell partiküllerin sentez yöntemlerinin başlıcaları kimyasal çöktürme, aşılınmış polimerizasyon, mikro emülsiyon, reverse süspansiyon, sol jel, çok tabakalı (layer by layer) adsorbsiyon gibi yöntemler olup aşağıda bazıları açıklanmıştır.

2.2.1.1. Çok tabakalı sentez (Layer-by-Layer, LBL)

LBL, elektrostatik etkileşimlerle zıt yüklü polimerlerin ara yüzeylerde ardışık olarak kaplanması işlemidir. Caruso vd. (1998), pozitif yüklü polimer ve negatif yüklü silika nanopartiküllerini elektrostatik olarak bir araya getirerek içi boş inorganik silika ve hibrit kapsüller hazırlamışlar ve ilk defa LBL tekniğini genişleterek uygulamışlardır (Caruso vd., 1998).

2.2.1.2. Kimyasal çöktürme

Kimyasal kaplama, yaygın olarak kullanılan bir kabuk oluşturma prensibine dayanır. Bu yöntem, çıkış maddesi ile şablon partikülleri arasındaki kimyasal ya da fiziksel etkileşimler yoluyla kaplama veya çıkış maddesinin şablon üzerinde çökmesini kapsar. Çökme işlemi tipik olarak kompakt bir kabuk yapısı elde etmek için genellikle kalsinasyon basamağı ile devam ettirilir. İçi boş metal oksit (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) küresel partiküllerin sentezi, çıkış maddesi olan metal alkoksitin kontrollü hidrolizi ile gerçekleştirilir ve kullanılan şablonlar partikülden uzaklaştırılır. Hidroliz hızı, hetero koagülasyon kontrol işleminin başarılı olması için çok önemlidir. Bu sentez, düzgün kaplamalar elde etmek için reaksiyon koşullarının sıkı bir kontrolünü gerektirmektedir (Vaizoğullar, 2013).

2.2.1.3. Sol-gel yöntemi

Sol, katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki dağılmış olarak durmasıyla oluşan sistemdir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekülün çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşmasına ise jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır (Brinker ve Scherer, 1989).

Sol-gel yöntemi, ilk olarak, rastlantı sonucu 1846 yılında Ebelmen tarafından keşfedilmiştir. O dönemlerde fizikçiler tarafından yeterli ilgiyi görmemiştir. 1939 yılında SiO_2 ile film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken, önemli bir adım atmıştır. 1953 yılından sonra sol-gel yöntemi yaygınlaşmıştır (Klein, 1988).

Sol-gel yöntemi, teknolojide oldukça önemli bir yer tutmaktadır ve diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olması sebebiyle bu yerini korumaktadır. Saf ve homojen filmlerin düşük ısılarda hazırlanabilmesi ve enerji tasarrufu sağlanması, değişik geometrilere sahip cisimlerin bu metotla homojen olarak kaplanabilmesi, kirliliğe sebep olmaması başlıca avantajlarıdır. Sol-gel yöntemi tehlikesizdir ve malzemeler kolaylıkla bulunabilmektedir. Bir diğer önemli avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmak mümkündür. Bunun yanı sıra çok katlı kaplama yapmak da mümkündür ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir. Bunlarla birlikte sol-gel yönteminin bazı dezavantajları vardır. Sol-gel yönteminin en olumsuz yanı kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olmasıdır. Kullanılan kimyasal malzeme zor bulunuyor ise maliyeti yüksek olur, filmlerde karbon çözeltisi kalır, kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir. Ayrıca, sol-gel metodunda hammadde maliyetinin yüksek olması, küçük gözeneklerin kalması, kaplama işleminin uzun sürmesi dezavantajlar olarak sayılabilmektedir (Klein, 1988; Brinker ve Scherer, 1990).

2.2.1.4. Reverse (ters) süspansiyon

Reverse süspansiyon yönteminde ise bir alkoksit (TEOS vb.) ve su, içerisinde herhangi bir organik çözücü olmadan reverse süspansiyon oluşumu için karıştırılmaktadır. Bu kısımda Sol-gel verimi dağıtıcı fazın da (surfaktanlar) süspansiyon ortamında bulunmasından dolayı biraz daha sınırlıdır. Sol-gel'in bu şekilde sınırlı olması, sentezlenen partiküllerin mikrokürecik halinde olmasını sağlamaktadır.

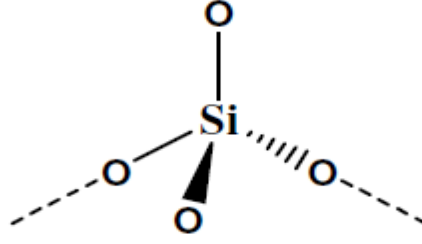
Reverse süspansiyon ve Sol-gel yöntemleri arasındaki fark ise dispers faz olarak kullanılan malzemelerin değiştirilmesidir. Bu şekilde elde edilecek malzemelerin sentezi sırasında karıştırma hızı ve süresi, kalsinasyon sıcaklığı, organik çözücüler, yüzey aktif madde, biyomateryaller, yarı iletkenler ile bu parametrelerin konsantrasyonlarındaki farklılıkların elde edilen malzemelerin tanecik boyutunda, fotoaktivitesinde ve endüstriyel alandaki kullanımında nasıl etkilerinin olacağı araştırılabilmektedir. Bunlar için alkol, kloroform, hekzan, siklohekzan, gibi “dispers faz” oluşturacak kimyasallar ile SiO₂, TiO₂, ZnO gibi yarı iletkenlerin oluşumunda

kullanılacak TEOS, TiCl_4 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, ZrCl_4 gibi başlangıç kimyasalları kullanılmaktadır (Vaizoğullar, 2013).

2.3. SiO_2 'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Nanoteknoloji de, nanoyapıların sentezi için en çok kullanılan en popüler malzeme, silisyum dioksittir (SiO_2). Yer kabuğunda en bol bulunan maddedir. SiO_2 birçok kayaların, minerallerin, değerli ve yarı değerli taşların yapısında bulunur. Amorf şekillerine ek olarak, çeşitli kristal formları (kuvars, kristobalit veya tridimit) vardır. Silika suda ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan çok iyi bir yalıtkandır. Genel olarak, silika, kimyasal olarak inerttir ve ancak yüksek sıcaklıkta, KOH ve NaOH sulu çözeltileriyle, erimiş, Na_2CO_3 - K_2CO_3 ve HF veya sulu çözeltileriyle reaksiyona girmektedir. HF ile silika reaksiyonu oldukça verimli heksafluorosilikik asit vermektedir (Holleman, 2001). Bu reaksiyon silikon dioksit tabakalarının kaldırılması veya aşındırılması için yarı iletkenler endüstrisinde ve aynı zamanda nanoyapıların sentezinde kullanılmaktadır. Silikanın bu özellikleri nedeniyle seramik imalatı, cam, yarıiletken ve metalürji sanayi, güneş fotovoltaik hücreler ve diğer birçok alanda kullanımı uygundur. Gözenekli silika (amorf silika)'nın, kimyasal bağlı sabit fazlarda çekirdek malzeme destekli adsorban ve katalizör olarak kullanımı yaygındır. büyük özgül yüzey alanı diğer bir uygulama alanı sağlamaktadır. 5 ila 1000 nm arasında çapları değişen silika nanopartiküllerin özgül yüzey alanı 545 ile 2,73 m² / g arasında değişmektedir. SiO_2 nanopartiküllerin en yaygın endüstriyel uygulama alanları, pirojenik silika ve silika soler, kimyasal mekanik sanayiinde kullanılan yarı iletkenlerin değerlendirilmesidir (Jankiewicz vd., 2012).

Polimerik silisik asit olan silika, stokiyometrik olarak SiO_2 olmakla beraber tetrahedral yapıda ara bağlara sahip SiO_4 şeklinde bulunur (Şekil 2.1.). Silika jel; geniş gözenek hacmine sahip, amorf ve yüksek kısmi basınç altında, yüksek nem adsorbsiyon kapasitesi (ağırlıkça % 35-42'sinden fazla) olan silisyumdioksittir.



Şekil 2.1. Silikanın moleküler yapısı

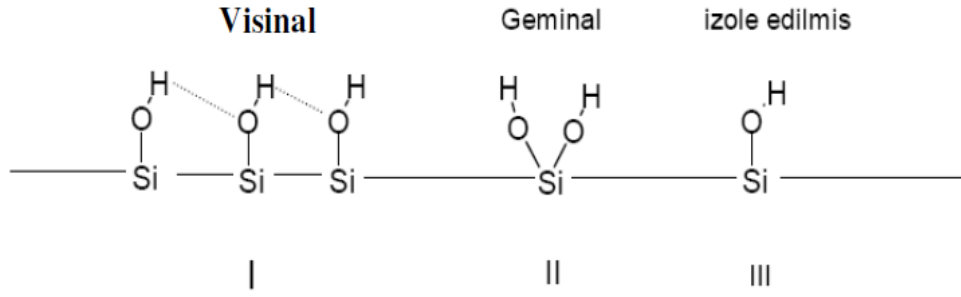
Silika bu özelliklerinden dolayı genellikle çekirdek-kabuk (core-shell) yapılarda destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Silikanın bu amaçla kullanılmasındaki avantajlar aşağıda belirtilmiştir:

- Silika jel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal karalılığa sahiptir. Silika jel de kabarma özelliği yoktur.
- Silika jel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir (Mottola, 1992).
- Silika jel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır (Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır).
- Silika jel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (Buszewski vd., 1998).

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır. Basit, etkili ve iri (100 nm birkaç mikron çaplı), yüksek oranda homojen silika sentezi için Stöber yöntemi tercih edilir.

2.3.1. Silikanın yüzey yapısı

Amorf silika jel (SiO_2), silisyum ve oksijen atomlarının üç boyutlu ağ yapısında düzenlenmesinden oluşmuştur (Berthod, 1991). Silika jel yüzeyi üzerinde üç farklı türde silanol grubu bulunmaktadır. Bu yüzey silanol grupları silika jelin polar karakterini ve asit baz özelliklerini belirler. Bu gruplar Şekil 2.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Yüzey silanollerinin tipleri (Demetgül, 2008)

I. Visinal silanoller; İki veya daha fazla hidroksil grubu aralarında açık bir şekilde yerleştirilerek H-bağı oluştururlar.

II. Geminal silanoller; Aynı silisyum atomuna iki silanol bağlı olan tiptir. Bu iki silanol zıt yönlendiği için birbiri ile H-bağı oluşturmaz.

III. İzole edilmiş silanoller (serbest silanoller); birbiri ile etkileşemeyecek kadar uzaktadır.

Yüzey silanollerinin asiditeleri, yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde silika jel parçalanır. Silika jel türlerinin asitlik sıralaması şöyledir: Serbest silanol > Geminal silanol > Visinal silanol

Silika yüzeyindeki silanollerin belirlenmesinde kullanılan parametre genelde nm^2 başına düşen OH grubu sayısıdır. Kabul edilebilen oranın 4–5 OH nm^2 (bir OH grubu başına 20.4-21.7 $\text{\AA}^2$ silika yüzeyi) olduğu rapor edilmiştir. Geniş bir yüzey alanına sahip silikanın silanollerinin yaklaşık % 39’nun hidrojen bağları ile su tutabileceği ve bu miktarın mikro kalorimetre yöntemi ile ölçülen adsorbe olan su sonucunu doğruladığı bilinmektedir (Jal, 2004).

Çizelge 2.1’de farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) pik yerleri verilmiştir. 3747, 3680 ve 3535 cm^{-1} ’de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve visinal silanol gruplarını gösterir. Boehm’e (1963) göre OH grupları arasındaki mesafeler hidroksillenmiş yüzey üzerinde farklılaştığından, bazı OH grupları birlikte kapanır ve daha güçlü hidrojen bağı oluşturur.

Çizelge 2.1. Farklı silanol grupların orta IR aralığında (400-4000 cm⁻¹) pik yerleri (Demetgül, 2008)

Silanol Türleri	Adsorpsiyon Bandı, cm⁻¹
Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol	3745
Yüzey üzerindeki visinal silanol	3660 (geniş)
Yüzey üzerindeki adsorplanan moleküler su	3400, 1627

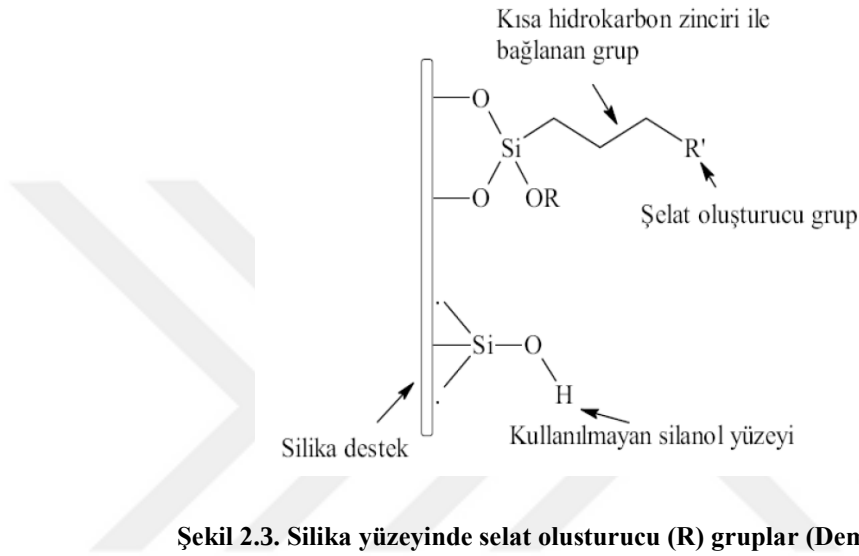
Visinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve absorbanısı ~3660 cm⁻¹ de yer alır. Geminal silanolün absorbanı izole edilmiş silanolün absorbanısı ile birleştiği için IR hesabından tam olarak ayrılamaz. Bunun yanında silika jel yüzeyi vakumda yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra sadece izole edilmiş yüzey silanolün IR absorbanısı gösterir.

2.3.2. Silikanın yüzey modifikasyonu

Uygun kimyasal reaksiyonlar ile silika yüzeyi modifiye edilerek amaca uygun sabit fazlar elde edilebilir. Yüzeydeki bu değişim fiziksel yolla ya da silika yüzeyinin kimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açan kimyasal yolla yapılabilir. Modifikasyon adsorpsiyon özelliklerini önemli bir şekilde etkiler. Örneğin silika jel yüzeyine ligand özelliği taşıyan molekülün kimyasal bağlanması hareketsizlik, mekanik kararlılık ve suda çözünmezliği sağlar. Böylece analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve etkinliği artar. Sorbentin modifiye edilmesiyle değişen kimyasal ve analitik özelliklerin sağladığı pek çok yarar vardır. Silika jel yüzeyine bağlanan organik ligandın kimyasal modifikasyonu iyon değiştirici olarak rol oynar ve bu özellik genel bir iyon değiştiriciden daha büyük bir seçicilik sağlar. Silikanın yüzey modifikasyonu metal ekstraksiyonu yanında iyon değiştirici reaksiyonlarda, katalitik uygulamalarda, kromatografide sabit faz olarak kullanılabilir (Demetgül, 2008).

2.3.2.1. Fiziksel modifikasyon

Bu yöntemle modifiye edilen madde ya destek maddesinin gözeneklerine girer ya da adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle tutunur. Fiziksel yolla silika jel yüzeyinde gerçekleşen modifikasyona örnek olarak, 8-Hidroksikinolin (8-HQ)'nin, aktive edilmiş silika jel ile basitçe karıştırılarak silika jel üzerine tutturulması verilebilir (Kasahara, 1993).



Şekil 2.3. Silika yüzeyinde selat oluşturuucu (R) gruplar (Demetgül, 2008)

2.3.2.2. Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon, moleküllerin yüzeye kovalent bağlanması ile oluşmaktadır. Bu işlemde, silika yüzeyinde dağılmış olan yüzey silanol gruplarının aktif H atomları, inorganik destek silikada bazı organik yapılar oluşturmak için organosilil grupları ile reaksiyon verir. Silika jel yüzeyinin organo fonksiyonlaştırılması bağlanan zincir boyunca temel grupların bağlanması için kullanılmıştır. Kimyasal maddeler ile silika jel yüzey modifikasyonunun uygun metodları, organik maddelerin bağlanması için başlatıcı olarak rol oynayan ticari silan maddeleri ile yüzey hidroksil grubunun reaksiyonunu içerir. Bu silanlama maddeleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir (Şekil 2.3.). Böyle oluşmuş olan Si-O-Si-C ucu modifikasyonu daha ileriye götürmeyi, silika desteğine bağlanmayı sağlar ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir (Demetgül, 2008).

2.4. Antimikrobiyal Aktivite

Geçerli antimikrobiyal tedavilerin gerçekleştirilmesi sırasında antibiyotiklere direçli mikroorganizmaların oluşması önemli sağlık sorunlarını da beraberinde getirmiştir (Dizaj vd., 2014). Zararlı mikroorganizmaların yaklaşık % 70'inin bu dayanıklılığı geliştirmiş olduğu belirlenmiş olup, oluşturdukları enfeksiyonları ortadan kaldırmak için çoğunlukla birden fazla antibiyotiğin kullanılması gerekmektedir. Fazla antibiyotik kullanımı insan sağlığına zarar vermekle kalmayıp, içerdikleri kimyasallar toprağı ve suyu kirleterek ekosistemi de etkilemektedir. Bu yüzden patojenlere karşı, antibiyotiklere alternatif, sağlık açısından tehlike oluşturmeyen yeni ajanların arayışına girilmiştir. Antimikrobiyal özelliğe sahip olduğu bilinen gümüş, bakır, altın, titanyum, çinko gibi metaller uzun yıllardır antimikrobiyal ajan olarak kullanılmaktadırlar (Malarkodi vd., 2014). Nanopartikülü hazırlamak için kullanılan materyaller ve nanopartiküllerin boyutları, partüküllerin antimikrobiyal etkinliğini belirleyen iki temel parametredir. (Adibkia vd., 2012; Seil vd. 2012). Metallerin küçük yapılı olması ve nanopartikül haline kolaylıkla getirilebilmeleri onları daha da avantajlı kılmaktadır. Ayrıca patojenlerin metal nanopartiküllerine karşı direnç kazanma ihtimali, diğer konvansiyonel ve dar spektrumlu antibiyotiklere göre daha az olmaktadır (Oyar, 2014).

Nanopartiküller nano boyutlarından dolayı fonksiyonellik, biyolojik özellikler, eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir sonucu olarak büyük oranda dikkat çekmişlerdir. Metal esaslı nanomateriyaller üstün özelliklerinden dolayı tüm bilim dallarında yeni bir ilgi alanı oluşturmuştur (Oyar, 2014). Nanopartiküllerin antimikrobiyal etkinlik mekanizmaları hala tam olarak bilinmemekle beraber iki yaygın görüş bulunmaktadır. Bunlardan birincisi serbest metal iyonlarının toksisitesinden kaynaklanan erimiş metallerin aktivitesi, ikincisi ise nanopartikül yüzeyindeki reaktif oksijen türlerinin oksidatif strese neden olmasıdır. Bu durum pozitif iyonların serbest radikal oluşumuna engel olan enzimleri yok ettiği, dolayısıyla serbest radikallerin oluşmasıyla hücre zarının zarar gördüğü belirlenmiştir (Besinis vd., 2014; Oyar, 2014). Metal iyonları ile kaplı nanotaneçiklerin yüzeylerinin pozitif iyonla kaplı oluşu, negatif yüzeye sahip hücre zarına bağlanmasını kolaylaştırarak mikroorganizmayı yok edici etkilerinin ortaya çıkmasını sağlarlar (Seil vd., 2012). Bu nedenle bu küçük taneciklerin

bakteriyasidal etkinliklerinin kesinlikle var olduğu kanıtlanmıştır (Buzea vd.; 2007; Fellahi vd., 2013; Besinis vd.,2014;).

Nanopartiküller genellikle fiziksel ve kimyasal metodlar kullanılarak kısa sürede, istenilen şekilde, büyüklükte ve dağılımda üretilebilmektedir (Adibkia vd., 2007). Litografi, ultrasonik olanlar, UV ışınlar fitokimyasal redüksiyon bu yöntemlerden yaygın olanlardan bazılarıdır (Adibkia vd., 2010; Adibkia vd., 2011). Fakat bu biyodegrede edilemeyen toksik biyokimyasallar çevre ve biyolojik sistem için tehlikeli olabilmektedir. Bu nedenle nanopartikül sentezlemede biyo-yeşil yöntemlerde kullanılan mikroorganizmalar, medikal bitkilerin ekstraktları, bu araştırmalar arasında fazlasıyla önem kazanmaktadır (Adibkia vd., 2010). Mikroorganizmalarla yapılan nanopartikül üretim çok fazla uzun zaman gerektirirken bitkilerin ekstraktlarıyla yapılan yöntemler daha kısa sürede olabilmektedir.

Mervat vd., (2013) *Malua parviflora*, *Bata vulgaris*, *Anethum gravedens*, *Allium kurrat* ve *Capsicum frutescens* bitkilerinin yaprak özütleri ile nanopartiküller sentezlenmiştir. Araştırmada yapılan beş bitki arasından M. Parviflora'dan elde edilen nanopartiküllerin yüksek derecede aktivite göstermiştir. Literatürde *Camellia sinensis* (yeşil çay), (Mohammadi vd., 2011). *Azadirachta indica* yaprakları (Pal vd., 2007), doğal kauçuk(Bera vd., 2014), nişasta (Tsuji vd., 2006), aloe vera (dejing vd., 2008), baklagillerden *Sesbania drummondi* (Zinjarde vd., 2012) , *Jatropha curcas* (Egger vd., 2009) gibi bitkilerden etkili nanopartikül üretimi yapıldığı bildirilmiştir. Bitki temelli nanopartikül üretimi antimikrobiyal açıdan daha yaygın bir kullanım alanı oluşturduğundan daha sıkça kullanılmaktadır.

Yeşil kimya da denilen biyosentez yönteminde çeşitli bitki materyalleri (mantar, maya, bakteri, bitki özütleri) ile gümüş, altın, platin ve titanyumdan farklı büyüklük, şekilde nanotanecek üretimi yapılabilir. Bunun için bitkilerin meyveleri, kabukları, meyve kabukları ve kökleri de kullanılmaktadır.

Bu çalışmada indirgen olarak kullanılan bitki özütleri (kekik, rezene ve biberiye) aşağıda tanıtılmıştır.

Kekik (*Thymus vulgaris*): Güneşli yerleri seven, genellikle çorak topraklarda yetişen çok yıllık bir bitkidir. Boyları 15 – 40 cm arasındadır. Yaprakları karşılıklı, bir sonraki ile ters, oval, eliptik veya yumurta şeklinde, koyu yeşil renkli sapsız veya kısa saplıdır.

Çiçekleri geriye doğru çan şeklinde, pembe, pembemsi kırmızı, eflatun veya pembemsi beyaz renktedir. Kökleri saçak şeklinde, gövdenin alt kısmı odunsu ve üst kısmı oldukça sık çatallıdır.

Etken Maddeleri ve içeriğinde ise timol, karvakrol, simol, linalol ve borneol maddelerini içeren % 1 oranında uçucu yağ; acı esanslar, tanen, flavonit ve tripenoit bulunur. Kekik bitkisine hoş kokusunu veren, timol ve karvakrol adlı maddelerdir. Bu maddeler, kekiğe antioksidan özellik kazandıran fenolik bileşiklerdir (Botsoglou vd., 2003b).

Rezene (*Foeniculum vulgare*): Kazık köklü, yaz aylarında sarı renkli çiçekler açan, tüysüz ve içi boş bir gövdeye sahip, ince uzun saplı ve tüysüz yaprakları olan, otsu bir bitkidir. Çok yıllık, yapraklı ipliksi şekilde parçalı, tüysüz meyveleri 5-10 mm boyundadır. Genellikle susuz ve kurak ortamları sever, bu ortamlarda yetiştirilebilir. Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetiştirilen bitki, sebze ve salata olarak tüketilebilir.

Etken Maddeleri ve içeriğinde ise müsilaç, şeker, nişasta, tanen, flavonlar, fenchol, cumarinler, sabit ve uçucu yağ bulunmaktadır. Ayrıca çok miktarda potasyum ve sodyum da içermektedir.

Biberiye (*Rosmarinus officinalis*): Küçük iğne uçlu, yapraklı, 1-2 m boyunda, kışın yapraklarını dökmeyen bir bitkidir. İlkbahar ve yaz aylarında açan çiçekleri beyaz, açık mavi ve mavi renklidir. Yapraklarının tadı acımsı baharlıdır. Yapraklarından ve uçucu yağından yararlanılır.

Biberiye'nin içeriğinde bulunan karnosol, karnosik asit ve rosmarinik asitten dolayı antioksidan özelliği göstermektedir. Karnosik asitin karnosoldan üç kat, BHT (Butillendirilmiş hidroksitoluen) ve BHA (Butillendirilmiş hidroksianisol)'dan ise yedi kat fazla olduğu bildirilmiştir (Frankel vd., 1996; Richheimer vd., 1996).

Bu bitkilerle elde edilen partiküllerin antibakteriyel aktiviteleri *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, ve *Candida albicans* ATCC 10239 mikroorganizmalar üzerinde kuyucuk difüzyon tekniği ile incelenmiştir.

Mikroorganizmalar doğadaki pek çok maddeye karşı değişik şekillerde duyarlılık göstermektedirler. Bu durum, hem maddelerin fiziksel ve kimyasal yapısına hem de

mikroorganizmaların türüne göre değişebilir. Bu bakımdan kullanılacak antimikrobiyal maddelerin etkisinin, yeterli dozlarının ve etkilerinin belirlenmesi gerekmektedir. Günümüzde kullanılan antibiyotikler, mikroorganizmaların bazen direnç geliştirmesi ile yetersiz kalmakta ve yeni etken madde arayışına girilmektedir.

Mikroorganizmaların antibiyotiklere ve çeşitli maddelere duyarlılığın saptanmasında, yaygın olarak kullanılan, başlıca 3 yöntem vardır. Bunlar; tüp dilüsyon tekniği, disk difüzyon tekniği ve kuyucuk difüzyon tekniği'dir. Bu çalışmada aşağıda açıklanan kuyucuk difüzyon tekniği kullanılmıştır.

Kuyucuk difüzyon tekniği'nde, mikroorganizmalar sıvı kültürde hazırlanıp McFarland standartına göre ayarlanır ve dökme plak yöntemi ile agar bulunan petrilere dökülerek yayılır. Sonrasında agar üzerine 6 mm çaplarında kuyucuklar açılarak aktivitesine bakılacak maddeler kuyucuk içlerine 20 µl olmak üzere ilave edilir. 24-48 saat inkübe edilen petrilere kuyucukların çevresinde oluşan zonlar mm cinsinden ölçülür. Kuyucuk difüzyon yöntemi masrafı az ve kolay uygulanabilmesinin yanı sıra tek seferde birkaç maddenin etkinliğinin incelenmesi amacıyla elverişli bir yöntem olduğundan sıklıkla kullanılmaktadır.

2.4.1. Gümüş nanopartiküllerin (Ag NP) antibakteriyel özellikleri

Raulin 1869 yılında ilk olarak gümüş kaplarda *Aspergillus niger* yetişmediğini gözlemleyerek gümüşün antimikrobiyal aktivitesinin olduğunu belirtmiştir (Clement ve Jarrett; 1994).

Literatüre göre en popüler inorganik antimikrobiyal ajan gümüştür (Zinjarde, 2012). Gümüşten üretilmiş nanopartiküllerin plastik üretiminde, tekstilde ve kaplama tabanlı olarak pek çok alanda kullanıldığı bilinmektedir (Egger vd., 2009). Gümüş nanopartiküller ayrıca biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır (Malarkodi vd., 2014). Bu nanopartiküllerin yüksek antimikrobiyal etkinlik göstermeleri onların iyonik formlarından kaynaklanmaktadır (Jo vd., 2009). Literatüre göre (Lok vd., 2006) gümüşün antimikrobiyal aktivitesi bakteriyel dış membrana etkisi ile ilgilidir. Bazı araştırmacılar gümüş nanopartiküllerinin membran üzerinde aralıklarla çukurlara neden olduklarını böylece giderek membranı parçaladıklarını belirtmektedir (Iavicoli

vd., 2013; Yun vd., 2013). Ayrıca gümüş iyonları disülfid ve sülfidrit grup enzimlere etki ettiklerini bununda metabolik süreçte kesintilere yol açmasıyla hücre ölümünün gerçekleştiğini söylemektedir (Egger vd., 2009).

Araştırmacılar kliniklerdeki kıyafetlerde, biyofilm oluşumunu engellemede ve kaplamalarda daha küçük taneciklerin daha etkili olabileceğini önermişlerdir. Gümüş nanopartiküllerin, antimikrobiyal özelliği yüksek, kimyasal antibiyotiklere alternatif oldukları ispatlanmıştır. Hücrede DNA'yı parçalayarak hücrenin bölünme yeteneğini kaybetmesine, hücre zarının parçalayarak hücre bütünlüğünün bozulmasına neden olmaktadır. Bunların yanı sıra gümüşün pek çok dezenfektana göre daha az toksik olduğuda belirlenmiştir. Marambio ve Hoek (2010), gümüş nanopartiküllerin antibakteriyal etkisini araştırırken insan hayatı ve çevre için potansiyel ajanlar olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir. Gümüş nanopartikülleri minimum toksisite, maksimum antimikrobiyal etkiye sahiptir.

Gümüş nanopartikülleri hücrede kükürt, fosfor gibi elementler içeren bileşiklerle reaksiyona girme affinitesine sahip bir metal iyonudur. Membrandaki fosfor ve kükürt içeren proteinler ya da DNA gibi fosfora sahip bir yapıya bağlanma tercihleri yüksek olmaktadır (Bragg vd., 1999; McDonnell, 1999). Böylece gümüş partiküller hücre duvarına zarar verdikten sonra hücre içerisine girip DNA'ya da zarar vermektedir. Ayrıca bu nanopartiküller hücre duvarı ve zarı arasına birikerek proton motive güce sahip olur. Bu durum da hücre içindeki ATP'yi hızla tüketerek, hücrenin ölmesine neden olmaktadır.

2.4.2. Altın nanopartiküllerin (Au NP) antibakteriyel özellikleri

Altın nanopartikülleri nontoksik özellikleri, işlevsellikte yüksek yetenekleri, polivalent etkileri, algılama kolaylığı ve fitotermal aktiviteleri dolayısıyla antimikrobiyal ajan olarak geliştirilmede çok değerli kabul edilmektedir (Lima vd., 2013; Olina 2013). Altın nanotanecikler diğer metallere göre oksidatif etkinliğinin az oluşundan dolayı memeli hücrelerinde daha güvenli ajanlar olarak görülmektedir. Ayrıca yüksek işlenebilirlikleri çeşitli nano malzeme yapımında daha geniş bir yelpazede kullanımlarını sağlamaktadır (Dizaj vd, 2014). Yaygın olarak kullanılan dezenfektanlara ve antibiyotiklere karşı artan mikrobiyal stratejilerinin aranmasına

neden olmuştur. Günümüzde bu anlamda yapılan çalışmalar daha da popüler bir hal almıştır. Metal ve metaloksit nanopartiküllerin uygulanması bazı zararlı antimikrobiyal maddelere göre iyi bir alternatif olmuştur. Antimikrobiyal nanopartiküller ilaç sanayi, tıbbi cihaz sterilizasyonu ayrıca kimyasal dezenfektanlar kaplama tabanlı uygulamaları gıda sektörü gibi yaygın alanlarda kullanılabilir. Metal taneciklerin diğer mikrobiyal ajanlara karşı yüksek dirençliliği olan önemli patojenler üzerindeki olumlu etkileri kanıtlanmıştır. Buna rağmen yüksek toksisitesi dolayısıyla kullanım dozları sınırlı kalmaktadır. Bu durumun etkilerini azaltmak için iyon eklenmesi ve farklı polimerlerle konjuge ederek taneciklerin toksisitesi de yüksek oranda azaltılabilmektedir. Sonuç olarak bu nanopartiküllerin toksisitelerinden azaltarak yakın zamanda geniş kullanım alanlarına yayılacakları düşünülmektedir. Hatta ilaç sanayi ve tıp alanında kimyasal antibiyotiklerin yerini alarak sağlığa daha az zararlı, çevre dostu, hızlı üretilen ve maliyeti uygun yeni potansiyel antimikrobiyal ajan olarak görülmektedirler (Dizaj vd, 2014).

2.4.3. Gram-pozitif hücre duvarı

Peptidoglikan tabaka en az 40 kat olup hücre duvar ağırlığının %50'den, total hücre ağırlığının ise %10'dan fazlasını oluşturur. Hücre duvarında teikoik asit, teikuronik asit ve polisakkaritler vardır. Teikoik asit ribitol veya gliserol gibi bir alkol ve buna bağlı fosfattan oluşmaktadır. Hücre duvarında bulunan 2 tür teikoik asit vardır; duvar teikoik asidi peptidoglikan tabakaya bağlıdır, membran teikoik asit ise lipoteikoik asit de denilir ve sitoplazmik membrana bağlıdır. En fazla mezozomda bulunur. Bazı Gram-pozitiflerde duvar teikoik asit bulunmaz. Membran teikoik asit her zaman gliserol içerir ve gereklidir. Teikoik asit, Mg^{2+} iyonlarına bağlanarak hücre içine girmesini sağlar. Mg^{2+} duvar sentezinde enzimler için kofaktördür. Teikoik asit gram pozitiflerde majör yüzey antijenlerini de oluştururlar, negatif yüklü olduğu için pozitif yüklü iyonların (katyonların) bağlanması, hücre içi ve dışına alınmasının kontrolünden sorumludur. Genel olarak görevleri; katyonların içeri alımı ve dışarı atılması, hücre çoğalması, antijenik reseptör görevidir. Bakterinin bulunduğu ortamda fosfat yoksa teikoik asit teikuronik asit sentezlenir. Duvarda bulunan polisakkarit mannoz,

arabinoz, galaktoz, ramnoz gibi nötral ve glukozamin, glukronik asit ve mannuronik asit gibi asit şekerlerden oluşmaktadır (Madigan ve Martinko, 2010).

2.4.4. Gram-negatif hücre duvarı

Gram-negatif bakterilerde ince bir peptidoglikan tabaka üzerinde lipoprotein tabaka, dış zar ve lipopolisakkarit tabakadan oluşan hücre duvar yapısı görülmektedir. Lipoprotein peptidoglikan ve dış membran arasındadır. Türe özgül değildir. Peptidoglikan tabakasında bulunan DAP grubuna bağlıdır. Dış membrana lipid kısmı girmiştir. Dış membranı stabilize eder. Dış ve iç membranlar arasındaki boşluğa periplazmik aralık denilir. Lipoproteinler bu aralıkta yer almaktadır. Periplazmik aralık yüksek konsantrasyonda yıkıcı enzimler ve taşıyıcı proteinler içeren sıvı bir kısımdır. Dış membran diğer membranlardan farklı yapıdadır ve hidrofobik molekülleri hücre dışına atabilme yeteneğine sahiptir. Diğer biyolojik membranlarda bulunmayan bu özellik sayesinde bakteri safra tuzları etkisinden korunmaktadır.

Yapısındaki lipidlerden dolayı dış membranın hidrofilik molekülleri içine alamayacağı düşünülürken proteinden oluşan porin adı verilen kanalların varlığı gösterilmiştir. Bu proteinlere kısaca Omp denilir. Porin proteinler dış membranın iki yüzüne penetre olan proteinler olup kendilerini 12 kodlayan genlere göre Omp C, D, F, PhoE gibi isimler almaktadır. Dış membrandaki bu majör proteinler şeker, amino asit ve belirli iyonlar gibi düşük molekül ağırlıklı hidrofilik bileşiklerin hücre içine pasif difüzyonunu sağlar. Aynı zamanda fajlar ve bakteriyosinler için reseptör görevi görmektedir.

Büyük molekül ağırlıklı antibiyotikler dış membrandan oldukça yavaş penetre olmaktadır. Dış membran permeabilitesi türler arasında değişiklik göstermektedir. Omp A dış membranda en fazla görülen protein olup dış membranın peptidoglikan tabakaya bağlanmasında rol alır. Omp A ayrıca bakteriyofaj ve diğer bakteri pilusları için reseptör görevi görür.

Lipolisakkarit tabaka üç kısımdan meydana gelmektedir; Lipid-A, Kor ve Tekrarlayan Üniteler. Lipid A Gram-negatif bakterilerin toksik etkisinden sorumludur. Lipid A, Gram-negatif bakterilerin toksik etkisinden sorumludur. Fosfor ile oluşmuş glukozamin disakkarit ünitelerinden oluşmuştur. Ayrıca bu yapıya uzun zincirli yağ

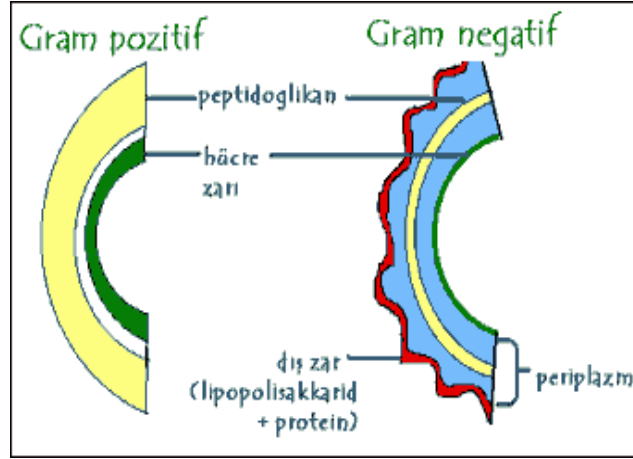
asitleri eklenmiştir. Kor kısmı 7 karbonlu olup bütün Gram-negatif türlerinde aynıdır. Tekrarlayan ünite kısa zincirli oligosakkaritler olduğu için LOS denilmektedir. İç ve dış membranlar arasındaki aralığa periplazmik aralık denilmektedir. Hücre hacminin % 20-40'ını oluşturmaktadır (Madigan ve Martinko, 2010).

2.4.5. Gram-negatif ve gram-pozitif bakterileri arasındaki farklar

Bakteri grubu arasındaki fark aslında hücre duvarı yapısındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Bu farklılık sonucunda bakteri hücreleri, Gram boyama tekniği adı verilen bir teknikle boyandıklarında pembe (gram-negatif) ya da mor (gram-pozitif) renkte gözlenirler ve buna göre gram-negatif veya gram-pozitif olarak adlandırılırlar (bilim teknik, 2002). Hücre duvar yapılarındaki bu farklar Çizelge 2.2.'de ve Şekil 2.4.'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Gram-negatif ve gram-pozitif bakterilerinin hücre duvar yapıları

Özellik	Gram (+)	Gram (-)
Hücre duvarı kalınlığı	20-80 nm	10 nm
Duvardaki katman sayısı	1	2
Peptidoglikan içeriği	>% 50	% 10-20
Hücre duvarındaki teikoik asit varlığı	+	-
Lipit ve lipoprotein içeriği oranı	% 0-3	% 58
Protein içeriği oranı	% 0	% 9
Lipopolisakkarid	0	% 13



Şekil 2.4. Gram-negatif ve pozitif bakterilerinin hücre duvarlarındaki farklar (bilim teknik, 2002)

2.4.6. Bakteri türleri ve özellikleri

2.4.6.1. *Escherichia coli*

Escherichia coli gram negatif ve basil bir bakteri türüdür. *Escherichia* cinsi üyeleri evrensel olarak insan ve sıcakkanlı hayvan bağırsak kanalında bulunmakla birlikte bu habitatlardaki baskın mikroorganizmalar değildir. Bağırsak kabalında bu bakteriler tarafından sentezlenen vitaminler, özellikle de K vitamini beslenmede büyük rol oynar. Bazı suşları patojendir ve bebeklik çağında çocuklarda ishale neden olmaktadır. Dizanteri ve ateşli enfeksiyonlara neden olan türleri de bulunmaktadır. Fekal kontaminasyonlarla sıkça deride yaralar oluşturmaktadır. Bu patojen özellikleri ve insan florasına ait olmaları onların sıkça antibakteriyal aktivitelerde kullanılmasına neden olmaktadır (Madigan ve Martinko, 2010).

2.4.6.2. *Staphylococcus aureus*

Aerob bakteri olan *S. Aureus*, gram pozitif, yüksek GC oranına sahip, kok şekilli, katalaz pozitif bir bakteridir. Düşük su potansiyeline nispeten dayanıklı olup, yüksek tuz konsantrasyonlarına da oldukça tolerans gösterirler. Çok tuzlu ortamlarda gelişebilme yeteneği izolasyon için bir seçicilik sağlamaktadır. Sarı renkli pigment

taşıması hem onun adını almasını sağlamış hem de ona seçici özellik kazandırır. *S. aureus* insan ve hayvanlarda yaygın olarak bulunan kommensaller ve parazitler olup, ciddi enfeksiyonlara neden olur. İnsanlarda yanık, çıban, sivilce, zatürre, osteomyelit, menenjit ve artrit gibi patolojik durumlarla ilgili ortaya çıkan, sarı pigmentli bir organizmadır. Derinin oldukça kuru olduğu durumlarda üreme göstermektedirler. Çeşitli antimikrobiyal maddelerin bu bakteri üzerine çalışmalarının yoğunlaşması da bu kadar çeşitli enfeksiyonlara neden olmalarından kaynaklanmaktadır (Madigan ve Martinko, 2010).

2.4.6.3. *Pseudomonas aeruginosa*

Gram negatif, aerob bir bakteridir. *Pseudomonas* cinsi bakteriler doğada yaygın olarak bulunmakta, fırsatçı enfeksiyonlar ve hastane enfeksiyonlarına yol açmaktadır. Bunlardan *P. aeruginosa* hastane enfeksiyonu etkenleri içinde ilk sıralarda yer almakta, çeşitli antibiyotiklere direnç geliştirebilmekte ve oluşturduğu enfeksiyonlara bağlı yüksek mortalite ve morbiditeye neden olmaktadır. *P. aeruginosa*, immun yetmezliği olanlarda, uzun süre kemoterapi veya radyoterapi alanlarda, metabolik veya malign hastalığı olanlarda, yaşlılarda, ağır yanıklı kişilerde meydana gelen enfeksiyonların sık karşılaşılan etkenidir. Lokalize yaradan, pnömoni ve menenjite kadar geniş bir hastalık tablosuna neden olmaktadır (Gül ve ark.,2004).

2.4.6.4. *Candida albicans*

Maya hücreleri tipik olarak bakteri hücrelerinden çok daha büyük ve bu büyüklükleri sayesinde içlerinde nükleus gibi büyük hücresel yapılara sahiptirler. Hücreleri küre biçimli, oval veya silindirik olup hücre bölünmesi filamentli faz ile olur. *Candida albicans* ise vajinal oral veya ciğer enfeksiyonlarına ve kazanılmış bağışıklık yetmezliği (AIDS) hastalarında sistemik doku hasarlarına sebep olmaktadır (Madigan ve Martinko, 2010).

2.4.6.5. *Bacillus subtilis*

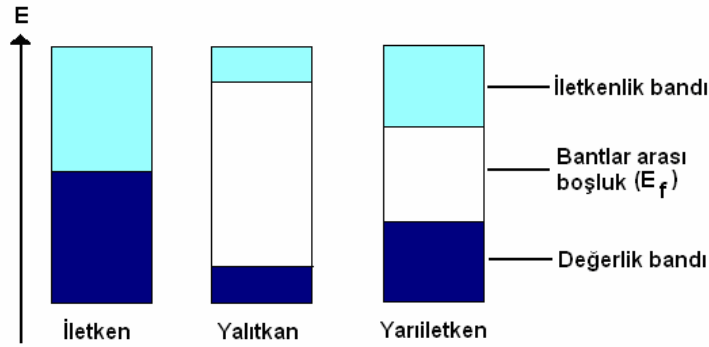
Gram pozitif ve basil şekle sahip bu bakteriler toprak kökenlidir. Zor şartlarda endospor oluşturabilme yetenekleri vardır. Normal koşullarda aerob olan bakteri nitrat ve glikoz varlığında anaerob olarak da yaşayabilmektedir. Patojen veya toksik özellikleri yoktur, hareket edebilmek için flagellaları bulunmaktadır. İnsan vücudunda bağırsak ya da deri üzerinde bulunur nadiren de koloniler oluşturabilmektedir. Çok çeşitli enzimler üretmesinin yanı sıra ürettiği subtilisin denen toksin alerjik reaksiyonlara yol açabilir. Ürettiği bu toksin deterjanlar içinde de kullanılmaktadır. Ayrıca önemli bir fungus patojeni olan tür zirai mücadelede biyolojik ajan olarak da kullanılmaktadır (Madigan ve Martinko, 2010).

2.5. Fotokatalitik Aktivite

Fotokataliz, fotoreaksiyonun bir katalist varlığında hızlandırılması olarak tanımlanabilir. Fotokatalitik reaksiyonlar bir ışık kaynağından gelen fotonların enerjisini soğurarak gerçekleştirilirler. Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas vd., 1994). Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır (Ayvaci, 2011).

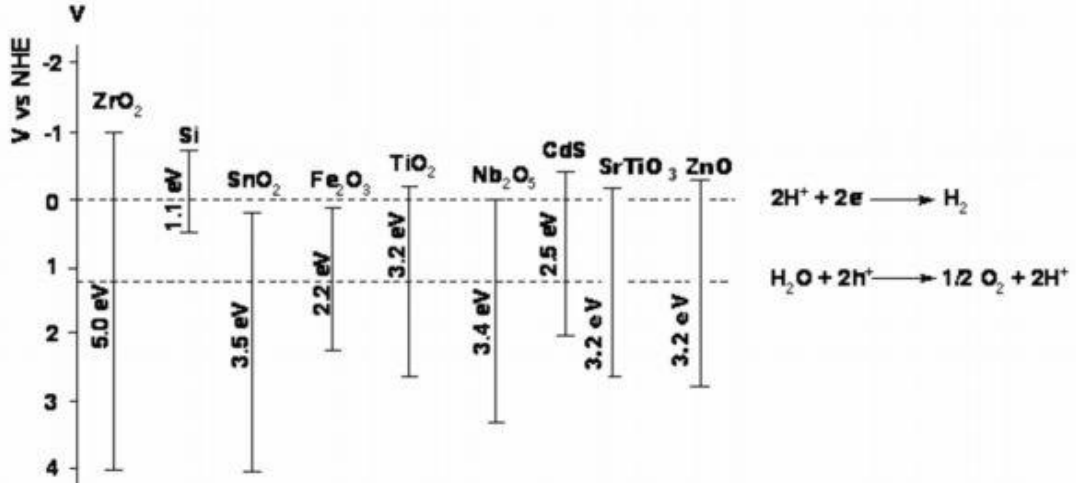
Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin vd., 1996). Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür

maddelere “fotokatalizör” adı verilir (Sayılkan, 2007). Yarı iletken fotokatalizör olarak, oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfürler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ısıtılan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+DB) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır (Bhatkhande vd., 2001). İletken, yalıtkan ve yarı iletkenleri enerji bant diyagramları Şekil 2.5.’de görülmektedir.



Şekil 2.5. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin enerji bant seviyeleri (Sayılkan, 2007)

Organik madde ve boyaların parçalanması için gereken e^-/h^+ çiftlerinin yüksek enerji oluşturduğu çok çeşitli fotokatalizörler (genellikle yarı iletken oksit veya bazı metal sülfürler) mevcuttur (Siva Kumar ve Shanthi, 2001; Vinodgopal ve Kamat, 1992). Şekil 2.6.’da farklı yarı iletkenlerin bant boşluklarını gösterilmektedir. Aynı koşullar altında test edildiğinde çeşitli yarı iletkenler içerisinde TiO_2 ’in organik bileşiklerin parçalanması için en aktif fotokatalizör olduğu gözlemlenmiştir (Daneshvar vd., 2004).

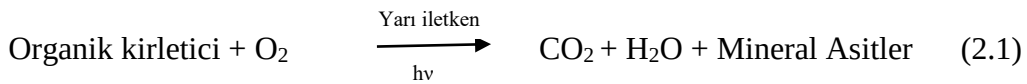


Şekil 2.6. Yarı metal oksitlerin bant enerji seviyeleri (Rajeshwar vd., 1997).

Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artar. Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum; sadece titanyum (IV) oksit, stronsiyum titanat (SrTiO₃) ve çinko oksit (ZnO)'de görülmektedir. Daneshvar vd. (2004), çinko oksitin (ZnO) foto parçalanma mekanizmasının benzerliği nedeniyle TiO₂'ye en uygun alternatif olduğunu belirtmiştir.

Titanyum dioksitin kimyasal ve fotokorozyona karşı güçlü dirence sahip olması, güvenli, düşük maliyetli ve biyolojik zararsız oluşu uygun alternatiflerin seçimini sınırlar (Pelizzetti, 1989). Bu yüzden TiO₂ ortam koşullarında diğer fotokatalizörlerden daha stabildir ve geri dönüşüm döngüsü içinde sürekli kullanılabilir (Kiriakidou vd., 1999; Sun ve Smirniotis, 2003).

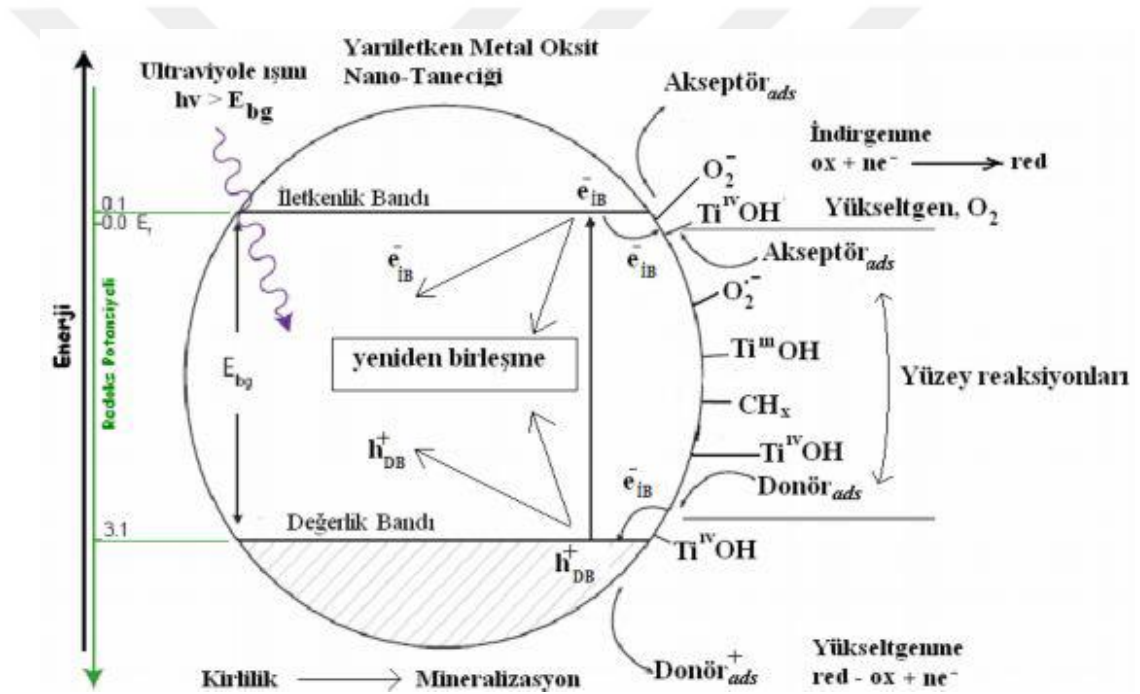
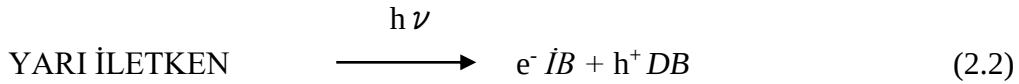
Fotokatalitik reaksiyonlarda, organik kirleticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO₂, H₂O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir (2.1) (Kartal ve Turhan, 2006).



Fotokatalitik tepkime; reaktant yüzeyine difüzyon, adsorbsiyon, yüzeyde reaksiyon, yüzeyden ürüne desorpsiyon ve yüzeyden ürüne difüzyon olmak üzere 5 aşamada gerçekleşmektedir (Pirkanniemi, 2002). Başlangıç adımı olarak elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir (Şekil 2.7.). Ancak elektron ve elektron-boşluk

yeniden birleşimi gerçekleşirse süreçte verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşa harcanmaktadır. Bu nedenle elektron-boşluğun yeniden birleşmesi fotokatalitik sürecin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir (Lasa vd., 2005).

Bir yarıiletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha çok enerjili foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında (e^-_{IB}) elektron fazlalığı, değerlik bandında (h^+_{DB}) ise elektron boşluğu oluşur (2.2.).



Şekil 2.7. Foton uyarımı sonucu yarı iletken yüzeyinde oluşan reaksiyonlar (Sayılkan, 2007).

Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar, şeklinde denklem (2.3), (2.4)' de gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox, 1993). Yani, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır (Linsebigler vd.,

1995). Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir.



Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev alır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, $e\dot{B}^-$ ve h^+DB birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olabilir. Bu reaksiyon sonucu katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir (Bhatkhande vd., 2001).

Heterojen fotokatalitik reaksiyonlarda, alifatik alkoller (metanol, etanol v.b.), alifatik karboksilik asitler (sitrik asit, formik asit v.b.), aminler, aromatikler (toluen v.b.), fenolik bileşikler, halofenoller (2,4 - diklorofenol v.b.), sürfaktanlar (trimetil fosfat v.b.), herbisitler (atrazin v.b.), pestisitler/fungisitler (fenitroton, metalaksil v.b.), boyalar, sülfidler (tiyofen, trimetilen sülfid v.b.) gibi birçok madde giderilebilmektedir (Wang vd., 1998, Chun vd. 2000, Habibi vd., 2001, Vulliet vd., 2002, Garcia ve Takashima, 2003, Gogate ve Pandit, 2004).

Fotokatalitik reaksiyonların avantajları:

1. Birçok organik kirleticinin tam mineralizasyonunun başarılması,
2. Ortam koşullarında çalışılabilmesi (oda sıcaklığı v.b.),
3. Güneş ışığı gibi doğal kaynakların kullanılabilmesi,
4. pH'ın geniş aralığında ve sulu ortamda TiO_2 'nin kimyasal kararlılığa sahip olması,
5. TiO_2 'nin ucuz olması,
6. Düşük derişimlerde sistemin uygulanabilirliği,
7. Sistemin katkı maddesine ihtiyaç duymaması avantajlarıdır (Gogate ve Pandit, 2004) .

Dezavantajları:

1. Yaygın kimyasal tepkime hızlarıyla karşılaştırıldığında yavaş gerçekleşmektedir,
2. Kompleks yapılarda giderim zorlaşmaktadır,
3. Uzun süre katalizörün kullanımı yapısını bozmaktadır,
4. Katalizörün uniform ışınlaması büyük ölçekli sistemlerde zor olmaktadır,
5. Katalizörün sıvı fazdan ayrımı zor ve pahalı olmaktadır (Gogate ve Pandit 2004).

Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının çoğunlukla TiO_2 kullanılmaktadır; zehirli değildir, ucuzdur, geniş band aralığına sahiptir. Oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında çalışılabilmekte, moleküler oksijene hızlı elektron aktarımından dolayı kirliliklerin fotokatalitik gideriminde çok verimli olmakta, foto-korozyona karşı direnç göstermektedir. Ayrıca spesifik yüzey alanı geniş, fotokatalitik aktivitesi yüksek, fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olmasından dolayı ayrım yapmaksızın birçok maddenin gideriminde kullanılabilmektedir (Zielinska vd., 2001; Al-Qaradawi ve Salman, 2002; Guettaï ve Amar, 2005a; Guettaï ve Amar, 2005b; Muruganandham ve Swaminathan 2006a; Cernigoj vd. 2007).

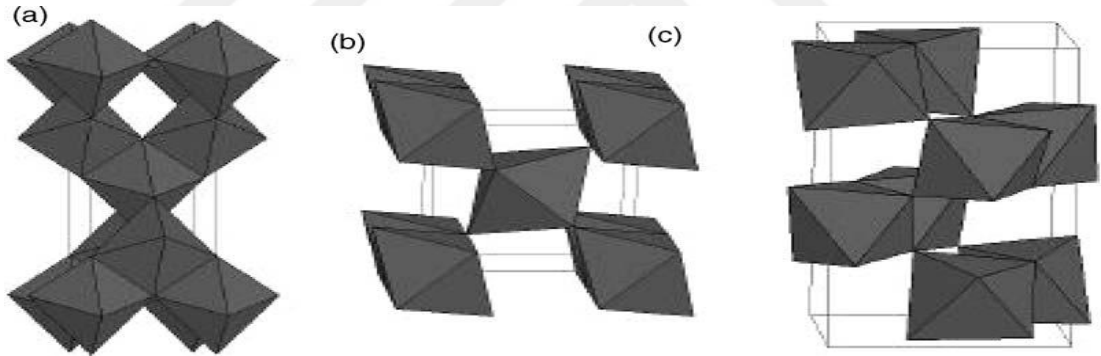
2.5.1. TiO_2 'nin fiziksel, kimyasal özellikleri ve uygulama alanları

Nanotanecikli metal oksit malzemeler arasında yer alan titanyum dioksit (TiO_2) farklı kimyasal, elektriksel ve optiksel özelliklerinden dolayı araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Liu vd., 2001; Kajitvichvanukul vd., 2005). TiO_2 ince filmler amorf ve üç farklı kristal yapıda hazırlanabilmektedir (Leprince-Whang ve Yu-Zhang, 2001). Bir yarıiletken olarak geniş bir yasak bant aralığına, yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon_s \approx 110$) ve büyük kırılma indisine ($n \approx 2.4$) sahiptir. TiO_2 sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı dalga kılavuzları (Galatsis vd., 2002), güneş pilleri (Zhao vd., 2005), kozmetik ve boya maddeleri, fotokatalizörler ve optoelektronik devre elemanlarının (Fujishima ve Honda, 1972) yapımına kadar oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Son zamanlarda, TiO_2 , Metal-Oksit-Yarı iletken-Alan Etkili-Transistörler (MOSFET) ve Infrared detektörler gibi mikro elektronik devre elemanlarında kullanılan silisyum

dioksitin (SiO_2) yerini almaya başlamıştır (Sberveglie vd., 2000). Ayrıca Lityum bazlı pillerin ve elektrokromik aygıtların nano yapıları formlarında uygulamaları bulunur.

IV-VI grubu nano tanecikli ikili bileşik yarıiletkenlerden birisi olan TiO_2 , periyodik cetvelin IV. sütununda yer alan Titanyum atomu ile VI. sütunda yer alan Oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşur. TiO_2 ; ergime noktası 1850°C , kaynama noktası 3287°C , özgül ağırlığı 4.51 g/cm^3 'dür. Metalik halde kuvarsı çizecek kadar sert olan bir maddedir. TiO_2 amorf ve üç farklı kristal (anataz tetragonal, rutil tetragonal ve brokit ortorombik) yapıdadır (Şekil 2.8.). Anatas yapısındaki TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin daha fazla olduğu bilinmektedir. Anatas ve rutilin kristal yapısı oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) TiO_6 zincirlerinden oluşmaktadır. Bu iki kristal yapı arasındaki fark, oktahedrelerin bükülmesinden ve oktahedral zincirlerin bir araya gelme düzenlerinden kaynaklanmaktadır. Anatas ve rutil kristallerinin örgü yapısındaki farklar yoğunluk ve elektronik band yapılarında farklılığa neden olmaktadır (Linsebigler vd., 1995; Gupta vd., 2007).



Şekil 2.8. Titanyum (a) rutil, (b) anataz ve (c) brokit kristal yapısı (Carp vd., 2004)

Üç faz arasındaki Gibbs serbest enerjileri küçük farklılıklar gösterir ($4\text{-}20 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Tanecik boyutunun yüzey-enerji etkileri nedeniyle yeterli düşük değerlere ulaştığında faz kararlılığının değiştiği görülür. Eğer üç kristalin tanecik boyutu eşit ise anataz boyutları 11 nm 'den daha düşük, brokit $11\text{-}35 \text{ nm}$ arasında, rutil 35 nm 'den daha büyük olduğunda termodinamik olarak en kararlı yapılara sahiptirler (Şan, 1997).

TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi, spesifik yüzey alanına, adsorpsiyon kapasitesine, elektron - boşluk çiftinin yeniden birleşim prosesine, ışık kaynağının şiddetine, kristal

morfolojisine, ortamda elektron alıcıların bulunmasına, kirleticilerin derişimine, fototepkimenin gerekleştii düzene ve işletme koşullarına bağıdır (Al-Qaradawi ve Salman 2002). TiO_2/UV fotokataliz sürecinde organik ve inorganik bileşikleri paralayabilmesinin yanında bakteri, virüs ve maya gibi mikroorganizmaları da yok ettiği bilinmektedir (Blake vd., 1999).

Titanyum dioksit geçiş metal oksit ailesinin bir üyesidir. TiO_2 'in toplam üretiminin %51'i boya yapımında, % 19'u plastikte, % 17'si kâğıt üretimi başta olmak üzere pek çok endüstri alanında kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır (Koç, 2012).

Titanyum dioksitin kimyasal maddelere dayanıklılığı çok fazladır, toksik özelliği yoktur, maliyeti düşüktür ve daha birçok olumlu özellikleriyle kullanımı günümüzde gittikçe artmaktadır. Işığı çok iyi kırma özelliği nedeniyle silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle de ince film optik aletlerde kullanılır. Gaz sensörü olarak (elektrik iletkenliğinden dolayı) yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O_2 ve CO/CH_4 oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır. TiO_2 insan vücuduyla da uyumlu bir maddedir, bu nedenle biomalzeme (kemik bileşeni ve mekanik destekleyici) olarak kullanılır.

TiO_2 , fotokatalizör olarak benzersiz özelliklere sahiptir. Organik atıklardan dolayı oluşan çevre problemlerinin özömlenmesinde büyük bir kurtarıcı olarak görölmektedir. Bu yöntemle zararlı organik bileşikler, CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürölmektedir. Aynı zamanda fotoaktivite sırasında yüzey üzerinde korozyon meydana geldiğinden özellikle otomotiv ve inşaat sektöründe aynalarda, camlarda ve benzer yapılarda kendini temizleyen yapılar olarak kullanılmaktadır (Bahnemann, 2004; Katsumata vd., 2005).

Bu alışmada TiO_2 kaplı partiköllerin metilen mavisi ve metil oranj için fotokatalitik giderimleri incelenmiştir.

2.5.1.1. Metilen mavisi (MM)

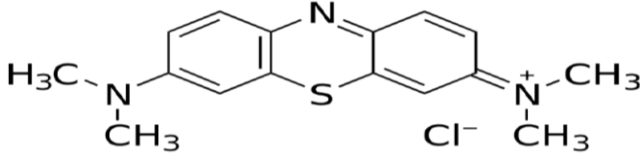
Metilen mavisi (MM) $C_{16}H_{18}N_3SCl$ kimyasal formülü ile biyoloji ve kimya gibi alanlarda farklı kullanımlara sahip bir aromatik kimyasaldır. Dimetilanilinden elde edilir. Oda sıcaklığında katı, kokusuz, koyu yeşil toz halindedir. Suda çözündüğünde mavi renk verir. Kimyada indirgeme yükseltme (oksidasyon-redüksiyon) göstergesi olarak kullanılır. Biyolojide boya maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidrat formunda her metilen mavisi molekülü başına 3 adet su molekülü içerir (Bingel, 2012).

Metilen mavisi heterosiklik katyonik bir bileşik olup, negatif yüklü yüzeylere karşı bir ilgisi vardır. Metilen mavisinde pozitif yük, azot atomları üzerindeki pozitif yükün heterosiklik halkalar boyunca dağılması sonucu oluşur. MM katyoniktir ve elektron verici değildir. Başlangıç parçalanması, MM içinde yer alan $C-S^+=C$ fonksiyonel grup bağlarının ayrılması ile tanımlanır (Houas vd., 2001). Genel özellikleri Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

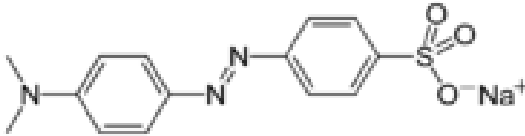
2.5.1.2. Metil oranj (MO)

Metil oranj ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)'nin kimyasal formülü ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.4.'de gösterilmiştir. Metil oranj yüzey özellikleri bakımından negatif yüke sahip bir moleküldür. Metil oranjın negatif yüke sahip olması yapısındaki oksijen atomları üzerinde bulunan negatif yükün molekül üzerinde dağılmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 2.3. Metilen Mavisi Yapısı

Moleküler Ağırlık	319.85222 g/mol
Molekül Formülü	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Çözünürlük (suda)	% 3.55
Çözünürlük (alkolde)	% 1.48
Erime Noktası	100-110 °C
Boya Grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik
Sistemik Adı	3,7-Bis(dimetilamino) fenotiyazinyum klorid
	

Çizelge 2.4. Metil Oranj Yapısı

Moleküler Ağırlık	327,33 g/mol
Molekül Formülü	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Çözünürlük (suda)	Az çözünür
Çözünürlük (alkolde)	Çözünmez
Erime Noktası	>300 °C
Boya Grubu	Azo
İyonizasyon	Bazik
Sistemik Adı	Sodium 4-[(4dimetilamino) fenil di azenil] benzen sulfanat
	

2.5.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin diğeri bir madde yüzeyinde tutunması olayıdır. Maddelerin birbirleriyle olan ara yüzeyindeki moleküller arasında doğan kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından doğar ve ara yüzeylerde bir birikim oluşur. Adsorpsiyon, elektrostatik kuvvetten veya yüzey gerilimindeki değişiklikten meydana gelebilir. Çözelti içerisindeki maddenin, içindeki ve yüzeydeki dağılımı farklıdır.

Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu, genellikle katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinité fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Akkaya, 2005).

2.5.2.1. Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiğı, adsorbantın adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için kullanılan yöntemlerdir. Bu kinetik modelleri yalancı (Pseudo) birinci derecen kinetik modeli, yalancı (Pseudo) ikinci derecen kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç kısımda incelenmektedir (Bozkan, 2012). Fotokatalitik giderim için birinci dereceden kinetik modele uygunluğu önem taşımaktadır. Bu çalışma fotokatalik aktivite açısından değerlendirildiğinden burada birinci dereceden kinetik model açıklanmıştır.

2.5.2.2. Yalancı (Pseudo) birinci dereceden kinetik modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Lagergren, 1898; Acemioğlu, 2004). Bu nedenle Lagergren eşitliğide (2.5) denmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Başlangıç koşulları uygulanarak integrasyon sonrası $t = 0$ da $q_t = 0$ ve $t = t$ de $q_t = q_t$, denklem (2.6) şöyle olmaktadır:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.6)$$

q_e : denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : hız sabiti (dak^{-1})

t : temas süresi

Burada, $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğindeki eğim, birinci-mertebe hız sabiti k_1 'i ve keseni ise denge adsorpsiyon yoğunluğu q_e 'yi belirlemek için kullanılmıştır (Ho vd., 2002).

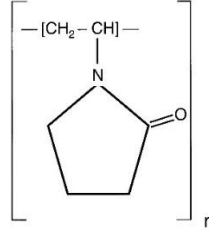
2.5.3. TiO_2 'nin bağlanması için kullanılan bağlayıcı maddeler

Ag ve Au NP bezeli silika partiküllerinin TiO_2 'nin ile kaplanmasında bağlayıcı madde olarak PVP ve CTAB kullanılmıştır. Sentezlenen partiküllerin fotokatalitik aktiviteleri incelenirken bu bağlayıcı maddelerin etkisinede bakılmış, kimyasal yapılarının yüzeye adsorplanan madde miktarını yani fotokatalitik aktiviteyi etkilediği görülmüştür.

2.5.3.1. Polivinilpirolidon (PVP)

Polivinilpirolidon, PVP, N-vinil-2-pirolidon'un polimerleşmesiyle elde edilen nötral bir polimerdir. Suyun dışında pek çok organik sıvıda da çözünür. Biyolojik açıdan büyük bir öneme sahiptir; yapısı proteinlere benzediğinden dolayı bilimsel çalışmalarda basit bir model olmaktadır. Fizyolojik olarak inaktiftir (toksitesi yok ya da çok az) (Elizondo vd., 2012).

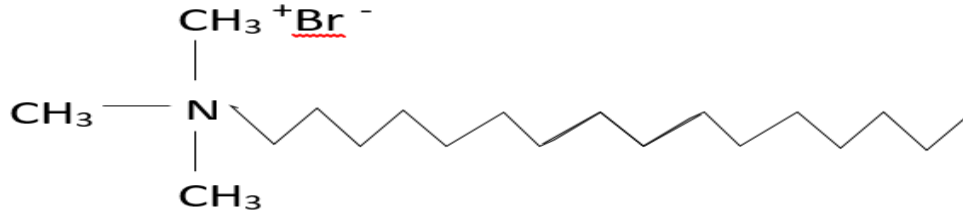
PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ kimyasal yapısına sahip olup Şekil 2.9.'da gösterilmektedir. Tutkal, meşrubat, kozmetik ve deterjan yapımında, litografide, medikal uygulamalarda, kağıt üretiminde, farmosetiklerde, fotorafçılıkta ve tekstilde kullanılır.



Şekil 2.9. PVP'nin kimyasal formülü

2.5.3.2. Setiltrimetil amonyum bromür (CTAB)

CTAB, katyonik bir surfaktandır. Katyonik surfaktanı alkil amonyum bromürdür. Kimyasal formülü Şekil 2.10.'da gösterilmektedir. Birçok yüzeyde güçlü olarak adsorplandığından dolayı yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır (Geçgel, 2008). Uzun zincirli katyonik surfaktantlar germisit (mikrop öldürücü) ve bakterisit özelliği gösterir. Bu nedenle ilaç sanayiinde kullanılır. Ayrıca korozyon önleyici ve maden flotasyonunda, boya, pigment ve vernik sanayiinde yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Elektrokaplama banyolarında parlatici olarak kullanılır (Tüfekçi, 2009).



Şekil 2.10. CTAB' ın kimyasal yapısı

3. KAYNAK ÖZETLERİ

3.1. Altın Nanopartiküller İle Yapılan Literatür Çalışmaları

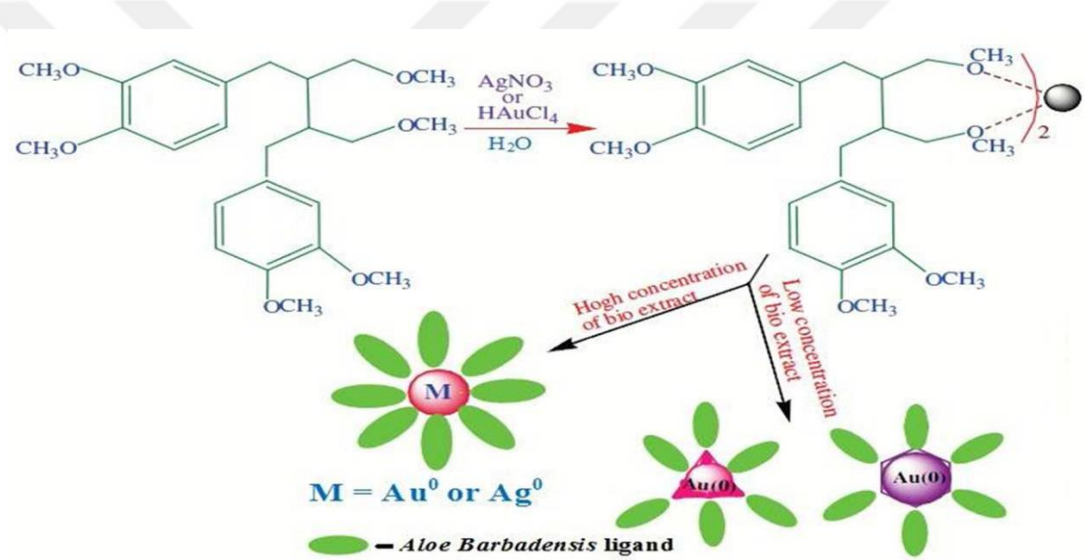
Parsons vd. (2007), metal nanopartiküllerin sentezinde bitki özünün, bitki dokularının ve doğrudan bitkilerin kullanılmasının basit ama etkili bir yöntem olduğunu derledikleri araştırmalarla ortaya koymuşlardır. Elde edilen partiküllerin büyüklüklerini ve şekillerini, indirgen maddelere göre karşılaştırma yaparak açıklamışlardır. Biyolojik maddelerin çevreye sağladığı sonuçlar kanıtlanarak yeşil kimya yönteminin önemini vurgulamışlardır. Biyosentezle elde edilen partiküllerin kullanım alanlarını da belirtmişlerdir. Özellikle tıp, kataliz, biyo-sensörler, kimyasal sensörler, çevre iyileştirme, yarı iletkenler ve fotovoltaiik cihazlarda kullanımının uygun olacağını ifade etmişlerdir.

Kumar vd. (2011) çalışmada, indirgeme maddesi olarak *Zingiber officinale* özütü kullanılarak 5 ile 15 nm arasında değişen, altın nano parçacıklar sentezlemişlerdir. *Z. officinale* özütünün aspirinden daha etkili bir anti-trombosit madde olduğu bildirilmektedir. Ayrıca elde edilen partiküllerin iyi bir biyouyumluluk ve fizyolojik kararlılık göstermesiyle biyolojik ve tıbbi uygulamalar açısından da faydalı olduğunu belirtmişlerdir. Altın nano partiküllerin oluşumu ve boyutunun dağılımı DLS, UV-Vis ve TEM ile teyit edilmiştir. Sitrat ve *Z. officinale* özütü kullanılarak sentezlenen altın nanopartiküller çok düşük protein adsorpsiyonu göstermişlerdir. Bu nanopartiküller, trombosit ve insan kanıyla temasta aktivasyon olmamaktadır. Bu nedenle ilaç verme, gen aktarımı ya da kan ile doğrudan temas ile oluşan biyosensör gibi uygulamalar için kullanımını önermektedirler.

Gan vd. (2012), dış yüzey aktif maddesi eklenmeden veya şablon olmadan palmye yağı fabrikası atıkları (POME) kullanılarak altın nanopartiküllerin (Au NP) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Biyosentezle elde edilmiş Au NP, UV-vis spektroskopisi, TEM, FTIR ve XRD kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen Au NP'in $18,75 \pm 5,96$

nm'lik bir ortalama boyuta sahip küresel yapıda olduğunu gözlemlemişler, buna ek olarak, bazı üçgen ve altıgen nanopartiküllerin de oluştuğunu belirtmişlerdir. Au NP'in büyüklüğüne reaksiyon pH'ı, konsantrasyon, etkileşim süresi gibi çeşitli parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmayla Au NP'in biyosentezinin düşük maliyetli ve ekonomik olarak tarımsal atık malzemelerle gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir.

Elizondo vd. (2012) Meksika'ya özgü spanin gibi surfaktan özellik gösteren bileşiklere sahip *Rosa Berberifolia*, *Geranium Maculatum*, *Aloe Barbadensis* ve *Cucurbita Digitata* bitkilerini kullanarak altın ve gümüş nanopartikül elde etmişlerdir (Şekil 3.1.). Bu biyosentez yönteminin, poliol metodunun aksine partikül eldesinde, sıcaklık gereksinimini azalttığını göstermişlerdir.



Şekil 3.1. Aloe barbadensis'ten elde edilen üçgen veya altıgen şekilli Au NP'in şematik gösterimi (Elizondo vd., 2012)

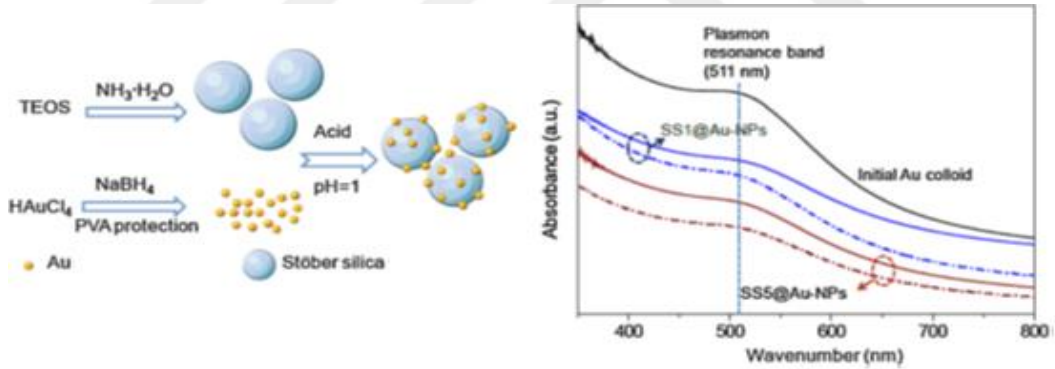
Pandey vd. (2013), indirgeme maddesi olarak guar zıncığı (GG) kullanarak Au NP sentezi için düşük maliyetli çevre dostu bir yöntem uygulamışlardır. Elde edilen nanopartiküllerin karakterizasyonunu UV-vis spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile yapmışlardır.

Tripathi vd. (2012), Hindistan'da yetişen *Ficus Benghalensis* adlı ağacın yapraklarını kullanarak altının biyo indirgemesi yapmışlardır. Küresel, kararlı yapıda ve çapları 17-50 nm arasında değişen altın nanopartikülleri elde etmişlerdir. Bu yöntemin

biyomedikal uygulamalar için oldukça ucuz, hızlı, toksik olmayan, çevre dostu bir yöntem olduğunu da göstermişlerdir.

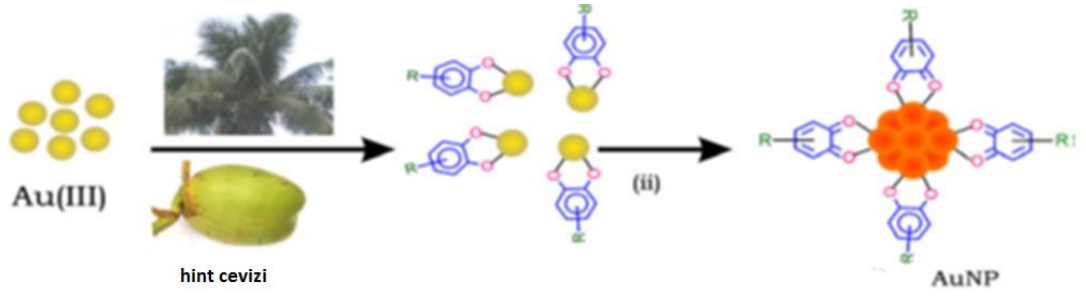
Arockiya Aarthi Rajathi vd. (2012), *Stoechospermum marginatum* kahverengi algleri kullanarak altın nanopartikül elde etmişlerdir. Partiküllerin karakterizasyonlarını XRD, TEM, SEM, FTIR ve WD-XRF kullanarak yapmışlardır. Boyutları 18.7 nm'den 93.7 nm'ye değişen çoğu küresel, bazıları altıgen ve üçgen olan altın nanopartiküllerin bakteriyel patojenlere karşı etkili olduğunu bulmuşlardır.

Luo vd. (2013), homojen ve küçük kolloidal altın nanopartikülleri (2-4 nm) kolay bir yöntemle gözeneksiz silika üzerine kaplamışlardır (Şekil 3.2.). İlk defa, kaplama işlemini organosilanlar ya da tiol bileşikler olmadan gerçekleştirmişler, böylece kataliz alanında sınırlı uygulanmaları olan altın partiküllerin silika üzerindeki uygulamalarının iyileştirilmesini amaçlamışlardır. Bu basit ve çevre dostu sentez yöntem, kataliz alanında daha fazla araştırma için kullanılabilir, çok küçük ve düzenli boyutlarda altın katalizörlerin sentezlenmesi için, uygun bir strateji sağlamıştır.



Şekil 3.2. Silikanın altınla bezenmesinin şematik gösterimi (Luo vd., 2013)

Paul vd (2013), Au NP'in sentezi için herhangi bir başka sabitleyici olmadan oda sıcaklığında, çok basit koşullar altında, yeşil hindistan cevizi kabuğu (*Cocos nucifera* Linn) özütü kullanmışlardır (Şekil 3.3.). Sentezlenen Au NP'in boyutu bitki özütünün konsantrasyonu değiştirilerek kontrol edilmiştir. Partiküllerin karakterizasyonunu yüzey plazmon rezonans spektroskopisi, HRTEM, enerji dispersif X-ışını spektroskopisi ve X-ışını difraksiyon çalışmaları ile analiz etmişlerdir.



Şekil 3.3. Au NP nin biyosentezle eldesinin şematik gösterimi (Paul vd., 2013)

Bhat vd. (2013) altın nanopartiküllerin sentezini yeşil kimya ilkelerine göre kültür mantarını (*Pleurotus florida*) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Deneyler güneş ışığında yapılmıştır. Nanopartiküller, UV-görünür spektroskopisi, X-ışını kırınım çalışmaları, enerji dağılımlı X-ışını analizi, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu, transmisyon elektron mikroskopisi ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Elde edilen biyoindirgenmiş altın nanopartikülleri dört farklı kanser hücresi türüne, A-549 (insan akciğer karsinom), K-562 (insan kronik miyelojen lösemi kemik iliği), Hela (insan serviks) ve MDA-MB (İnsan adenokarsinom meme bezi) karşı denemişler, kanser hücrelerinin saptanması ve yok edilmesinde potansiyel terapötik madde olarak son derece yararlı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Venkatesan vd. (2014) kahverengi deniz yosunu (*Ecklonia cava*) bitkisini kullanarak kloroaurik asidin indirgenmesi ile Au NP'in hızlı biyolojik sentezini gerçekleştirmişlerdir. Au NP'in oluşumu 80oC de 1 dakikada gerçekleşmiş ve farklı analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Elde edilen Au NP'lerin 30 ± 0.25 nm'lik bir ortalama boyutta, küresel ve üçgen şekiller olduğunu belirtmişlerdir. Sentezledikleri Au NP, insan keratinosit hücresiyle biyouyumluluk ve iyi bir antimikrobiyal etki göstermiştir. Böylece, fizikokimyasal karakteristik sonuçlar Au NP'in ilaç dağılımı, doku mühendisliği, biyosensör gibi alanlarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Suman vd. (2014), *Morinda Citrifolia*'nın köklerinin sudaki özütünü kullanarak altın nano partikülleri sentezlemişlerdir. UV-vis spektroskopisi, XRD, FTIR, FE-SEM, EDX ve TEM ile altın nanopartiküllerin oluşumunu karakterize etmişlerdir. FE-SEM görüntüsüne göre Au NP'in şeklinin üçgen ve çoğunlukla küresel olduğunu tespit etmişlerdir. Altın nanopartiküllerin büyüklüğünün 12.17-38.26 nm arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir.

3.2. Gümüş Nanopartiküller İle Yapılan Literatür Çalışmaları

Sathyavathi vd. (2010) indirgen olarak *Coriandrum sativum* yaprağı özütü kullanarak gümüş nanopartikülleri basit ve çevre dostu bir yöntemle elde etmişlerdir. Gümüş nanopartiküllerin ortalama büyüklüğü 26 nm olarak bulunmuş, karakterizasyonu ise UV-görünür spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır.

Selen İşbilir (2008) yaptığı çalışmada dereotu (*Anethum graveolens L.*), kuzukulağı (*Rumex acetosella L.*), gelincik (*Papaver rhoeas L.*), roka (*Eruca sativa Mill.*) ve tere (*Lepidium sativum subsp. sativum*) bitkilerinin antioksidan aktivitelerini çeşitli metodlarla incelemiştir. Herbir özütün Folin-Ciocalteu ayırıcı ile toplam fenolik madde içeriği, DPPH serbest radikali giderme aktivitesi, ferrik tiyosiyanat (FTC) metodu ile toplam antioksidan aktivitesi, metal iyonlarını şelatlama kapasitesi, süperoksit radikali giderme aktivitesi ve indirgeme kapasitesi tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar α -tokoferol, askorbik asit, BHT ve BHA standart maddeleriyle kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

Njagi vd. (2010) demir ve gümüş nanopartikülleri hızlı, tek bir adım ve tamamen yeşil biyosentetik yöntem ile *sorgum* özütlerini kullanarak sentezlemişlerdir. 10 nm'lik ortalama çapa sahip ve yüksek derecede kristalize olan gümüş nanopartiküller oluşmuştur. Karakterizasyonu UV-VİS spektroskopisi kullanarak yapılmıştır. 50 nm'lik bir ortalama çapa sahip amorf demir nanopartikülleri normal koşullar altında sentezlemişlerdir. Demir nanopartiküllerin kataliz tepkimesi organik bir kirletici olan bromtimol mavisi- H₂O₂ bozunmasıyla test edilmiştir.

Bhat vd. (2011) bir indirgeyici ajan olarak istiridye mantar (*Pleurotus florida*) özütü kullanarak gümüş nanopartiküllerin güneş ışığında sentezini gerçekleştirmişlerdir. Gümüş nanopartiküllerin görünümü, boyutu ve şekli, UV-görünür spektroskopisi, SEM, TEM ve atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir. X-ışını difraksiyon çalışmaları ve enerji dispersif X-ışını analizi, partiküllerin, doğada kristal halinde olduğunu göstermektedir. FTIR analizi nanopartiküllerin yüzeyinin biyolojik kısımlar ile kaplı olduğunu göstermiştir. Sentezlenen partiküllerin antimikrobiyal etkileri

gözlemlenmiştir. Bu nedenle birçok ilaç uygulamalarında kullanılmasının doğru olacağını belirtmişlerdir.

Yamini SudhaLakshmi (2011) yaptığı çalışmada, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olarak biyosentezi uygulamıştır. *Cleome viscosa* özütü ile gümüş nitrat çözeltisinden gümüş nanopartiküllerini elde etmiştir. Nanopartiküller UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, FTIR, XRD, XRF, TEM ve SEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Gümüş nanopartikülleri antimikrobiyal aktivite (*S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Vibrio cholerae*, ve *Salmonella*) için test edilmiş ve doğrulanmıştır.

Yılmaz vd. (2011) karanlıkta kurutulmuş *Stevia rebaudiana* yaprağı özütü kullanarak AgNO₃'ten gümüş nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Nanopartiküllerin küresel ve 2-50 nm arasında değişen çaplara sahip polidispers yapıda olduğunu göstermişlerdir.

Amaladhas vd. (2012), *Cassia angustifolia senna*'yı indirgen olarak gümüş nanopartiküllerin eldesinde kullanmışlardır. Yüzey plazmon rezonansa sahip kararlı gümüş nanopartikülleri 420 nm absorbansta sentezlemişlerdir. Nanopartiküller UV-Vis spektroskopisi, FTIR ve TEM ile karakterize edilmiştir. Nanopartiküller polidispers, 9-31 nm büyüklüğüne sahip küre şeklindedir. pH 11'de ortalama büyüklüğü ise 21.6 nm olarak bulunmuştur. Sentezlenen gümüş nanopartiküllerin *E. coli* ve *S. aureus* karşı iyi bir antibakteriyel etki gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Gopinath vd. (2012), kurutulmuş *Tribulus terrestris* L. meyve özütünü gümüş nanopartiküllerin sentezi için kullanmışlardır. Bitkide mevcut olan aktif fito kimyasallar gümüş iyonunun metalik gümüşe hızlı indirgenmesini sağlar. Ag NP'in karakterizasyonu TEM, AFM, XRD, FTIR, UV-vis spektroskopi ile yapılmıştır. Küresel şekilli, gümüş nanopartiküllerin çapının 16-28 nm aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

Sivakama Valli ve Vaseeharan (2012) yaptıkları çalışmada *Cissus quadrangularis* özütlerini kullanarak 20-30 dakika içinde gümüş nanopartiküllerin hızlı biyosentezini gerçekleştirmişlerdir. Gümüş nanopartiküller UV spektrofotometresinde 450 nm'de yüzey plazmon rezonans (SPR) vermiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin karakterizasyonunu X-ışını difraksiyonu (XRD) ve FTIR spektrumları kullanarak yapmışlardır. Gümüş nanopartiküllerin dağınık ve küresel şekilli, çaplarının ise 50-

100 nm olduğu, SEM ve AFM ile taranarak belirlenmiştir. Antibakteriyel aktiviteleri ise 10 ug / mL minimal inhibitör konsantrasyonu ile Gram pozitif ve Gram negatif bakteri büyümesinin kontrolüyle yapılmıştır.

Roy vd. (2012), geleneksel olarak kullanılan Hint tıbbi bitki kabuğu özlerini ve Hint gül ağacını, Ag ve Au nanopartiküllerin biyosentezinde kullanmışlardır. Bitki özütlerinin, partiküllerin şekilleri ve morfolojik özellikleri ile bunların bimetal alaşım nanopartiküllerin oluşumunda da etkili olduğunu belirtmişlerdir. Au 3+ ve Ag+1 iyonlarının sıfır değerlikli metal nano-taneciklerine yüksek verimle indirgenmesinde bitkideki polifenolik ve hidroksi flavonoidler gibi karmaşık çok fonksiyonlu moleküllere bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.

Mallikarjuna vd. (2012) gümüş nanopartikülleri oluşumunda biber yaprakları özütünü indirgeme maddesi olarak kullanmışlardır. Gümüş nanopartiküllerin karakterizasyonunu UV-Vis spektrofotometresi ile yapmışlar, maksimum absorbans değerini 458 nm olarak bulmuşlardır. Gümüş nanopartiküllerin morfolojisi ve boyutunu TEM ve FE-SEM ile incelemişlerdir. Sentezledikleri gümüş nanopartiküllerin boyutlarının 5-60 nm aralığında olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmayla biyosentezin, medikal uygulamalar için zehirli kimyasalların yan etkilerini de önlemede daha uygun bir yöntem olduğunu göstermişlerdir.

Vijayakumar vd. (2013) *Artemisia nilagirica (Asteraceae)* özütünü gümüş nanopartiküllerin sentezi için kullanmışlardır. Karakterizasyon için SEM ve EDX analizleri kullanılmış, parçacıkların ortalama çapı 70-90 nm olarak belirlenmiştir. Sonuçlar gümüş nanopartiküllerin mikrobiyal duyarlılık gösterdiğini bu nedenle çeşitli tıbbi ve endüstriyel uygulamalar için gerekli potansiyele sahip olduğunu belirtmişlerdir.

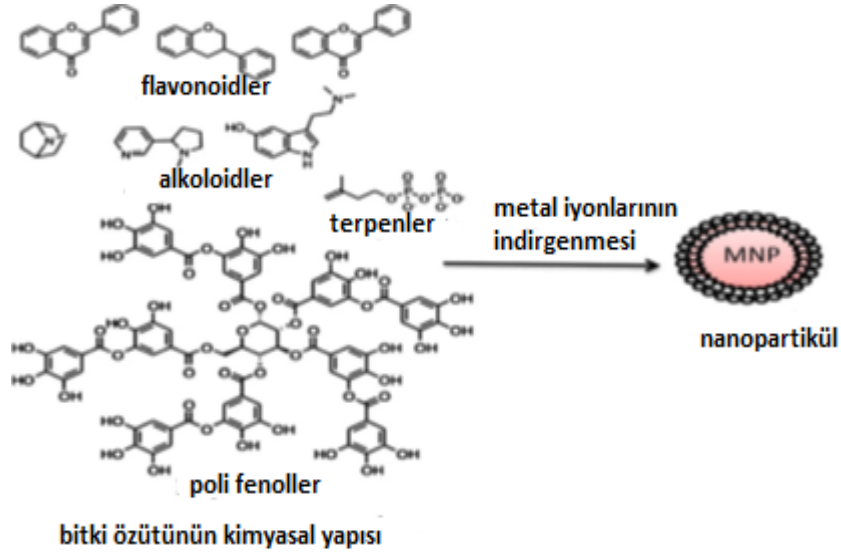
Yudha S vd. (2013) *Bruce ajavanica (L.) Merr* kabukları özütünü gümüş nano parçacıklarının oluşumu için indirgen olarak kullanmışlardır. Oda sıcaklığında 0.01 M AgNO₃ (1 ml) ihtiva eden bir çözeltiye bitki özleri (4 ml) ilave edilmiş ve oluşan gümüş nano parçacıkların oluşumu UV spektrofotometresiyle incelenmiştir. Partiküllerin şekli ve büyüklüğu TEM analizi kullanılarak belirlenmiştir. Partiküllerin şeklinin küresel ve ortalama boyutunun ise yaklaşık 38.00+14.00 nm olduğu belirlenmiştir.

Supraja vd. (2013) alışmalarında, *Cynodon dactylon* yaprağı özütü kullanarak kararlı AgNP sentezlemişlerdir. Sentezlenmiş nano partiküller UV-Vis spektrofotometresinde 450 nm'de pik vermiştir. Gümüş nanopartiküller XRD ve SEM ile teyit edilmiştir. Gümüş nanopartiküllerin boyutunun 30 ile 50 nm arasında olduğunu belirtmişlerdir. Ag NP'lerin güneş ışığında üretilmesi ve yenilenebilir olması nedeniyle temiz enerji, temiz su, tıbbi gelişmeler, kozmetik, gıda ve gıda paketlenme, boya, kaplama, bilgi, teknoloji ve havacılık gelişmeleri içeren geniş uygulama yelpazesine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Geethalakshmi ve Sarada (2013) Au NP ve Ag NP sentezinde *Trianthema decandra L* özütü kullanmışlar, indirgemeyi sağlayan etkiyi bitki de bulunan saponin ile açıklamışlardır. Partiküllerin karakterizasyonunu UV-Vis spektroskopisi ile yapmışlardır. Gümüş nanopartiküller küresel iken altın nanopartiküller küresel, kübik ve altıgen dahil olmak üzere çeşitli şekillerde elde edilmiştir. Altın nano partiküllerin boyutu 37.7-79.9 nm ve gümüş nano partiküllerin ise 17.9-59.6 nm arasında bulunmuştur. Sentezlenen metalik altın ve gümüş nanopartiküller enerji dispersif X-ışını ve FTIR ile teyit edilmiştir. Partiküllerin antimikrobiyal aktiviteleri Kirby-Bauer yöntemi kullanılarak test edilmiştir.

Dubey vd. (2013) metalik nanopartiküllerin yeşil sentezi için çeşitli bitki özütleri hazırlayarak basit bir yöntem geliştirmeyi amaçlamışlardır. Beş bitki özütünün, oda sıcaklığında Ag NP ve Au NP için indirgeme etkilerini incelemişlerdir. Partikül boyutları sırasıyla gümüş için 25-42 nm, altın için ise 21-47 nm bulunmuştur. Nanopartiküllerin şekil, boyut, kristalliliğini ve içeriğini doğrulamak için UV-vis spektroskopisi, FTIR ve TEM kullanılmıştır. Farklı pH değerlerinde nanopartiküllerin kararlılıkları, zeta potansiyeli ile ölçülmüştür.

Mittal vd. (2013) farklı bitkilerin, metallerin özellikle de altın ve gümüşün indirgenmesindeki etkilerini incelemişlerdir. Bitki özleri ile indirgemenin çevreyle dost bir yöntem olduğunu ispatlamışlardır. İndirgeme etkeninin bitki metabolitleri (örneğin, alkaloidler, fenol, terpenoidler) ile ko-enzimler olduğunu (Şekil 3.4.) ve indirgenen metallerin tıptaki uygulamalarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 3.4. Biyosentezde kullanılan bitki özütlerinin olası bileşenleri (Dubey vd., 2009; Huang vd., 2007)

Pandey vd. (2013) *Trapa bispinosa* bitkisini kullanarak 30°C 120 saniye içinde monodispers gümüş nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Gümüş nanopartikül oluşumunda farklı pH'ların etkisini de incelemişlerdir. Ag^+ iyonlarının Ago dönüşüm yüzdesi ICP-AES analizi kullanılarak hesaplanmış ve Ag^+ iyonlarının indirgenmesinin pH=7'de % 97 olduğu bulunmuştur.

Pattanayak ve Nayak (2013) nano boyutta sıfır değerlikli demiri atmosferik koşullar altında *Azadirachta indica* (Neem) bitki özütü kullanarak sentezlemişlerdir. Elde edilen demir nanopartiküllerin sıfır değerlikli ve kararlı yapıda olduğunu belirtmişlerdir. Partiküllerin karakterizasyonunu UV-Vis spektrofotometresi, XRD ve SEM ile gerçekleştirmişlerdir. Demir nanopartiküllerin çap aralığını 50-100 nm olarak bulmuşlardır.

Ashokkumar vd.(2014) gümüş nanopartikülleri hızlı, tek bir adım da tamamen yeşil biyosentetik yöntemi kullanarak *Tribulus terrestris* yaprak özütüyle sentezlemişlerdir. Gümüş nanopartiküllerin oluşumu, UV-vis spektrofotometresi kullanılarak yüzey plazmon rezonans spektrumları ile doğrulanmıştır. Gümüş nanopartiküllerinin morfolojisi, kristal yapısı TEM ve XRD ile doğrulanmıştır. Gümüş nanopartiküller ve *T. terrestris* özütünde bulunan karboksilik gruplar, karbonil grupları ve flavonoidler FT-IR ile doğrulanmıştır.

Ghaffari-Moghaddam ve Hadi- Dabanlou (2014) bu çalışmada, gümüş nanopartikül eldesi için indirgeme maddesi olarak *Crataegus douglasii* meyve özütünü kullanmışlardır. Reaksiyon işlemi UV-vis spektroskopisi ile izlenmiştir, karakterizasyon ise SEM ile gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon koşulları olarak zaman, pH, reaktanların karıştırma oranı, bitki özütü konsantrasyonuna bakılmıştır. Ag NP'in boyutları 29,28 nm olarak bulunmuş ve şeklinin küresel olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel etkileri incelenmiş *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*'ye karşı gösterdikleri antimikrobiyal etkileri doğrulanmıştır.

Vijay Kumar vd. (2014) indirgen olarak *Boerhaavia diffusa* bitki özütünü kullanarak gümüş nanopartikül eldesi gerçekleştirmişlerdir. Biyosentezle elde edilmiş gümüş nanopartiküllerini SEM-EDAX, XRD, TEM, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisiyle karakterize etmişlerdir. Partiküller UV-Vis spektroskopisinde 418 nm absorbans verirken, XRD ve TEM analizinden ortalama parçacık boyutunun 25 nm, şeklinin ise yüzey merkezli kübik ve küresel olduğunu ortaya koymuşlardır. *Aeromonas hydrophila*, *Pseudomonas fluorescens* ve *Flavobacterium branchiophilum*'a karşı antibakteriyel aktivitesi için test edilmiş ve diğer iki bakteriyel patojenlere göre *Flavobacterium branchiophilum*'a karşı, yüksek duyarlılık göstermiştir.

Reddy vd.(2014) gümüş nanopartikülleri, sulu Piper longum meyve özütü (PLFE) kullanılarak sentezlemişler ve UV-görünür spektroskopisi ile teyit etmişlerdir. Nanopartiküllerin 46 nm ortalama parçacık boyutuna sahip, SEM ve DLS ile küre şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca demir iyonlarının indirgenmesinde, yoğunlaştırılmış tanenlerin, kararlılığı sağlayan bir etken olduğunu doğrulamışlardır. Biyosentezle elde edilen gümüş nanopartiküller, güçlü antioksidan özellik göstermiştir. Antimikrobiyal analiz sonuçları biyosentezlenmiş Ag NP'in P. longum, meyve özütünden daha çok patojenik bakterilere karşı daha güçlü olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda MCF-7 göğüs kanseri hücrelerine karşı güçlü bir sitotoksik etki göstermiştir. Bu sonuçlar antioksidan, antimikrobiyal ve sitotoksik aktiviteleri ile basit, maliyeti düşük bir yöntem kullanılarak gümüş nanopartiküllerin biyosentezini desteklemektedir.

Vidhu ve Philip (2014) yaptıkları çalışmada kurutulmuş *Saraca indica* çiçeğini kullanarak son derece kararlı gümüş nanopartikülleri üretmişlerdir. Bitkilerle indirgemenin gerçekleştiği bu yöntemin, düşük maliyetli, basit ve tekrarlanabilir olduğunu belirtmişlerdir. Gümüş iyonları indirgenmesi ve gümüş nanopartiküllerin oluşumu UV-görünür spektroskopi kullanılarak izlenmiştir. TEM, SAED ve XRD sonucu gümüş nanopartiküllerin doğada kristal olduklarını ortaya koymaktadır. FTIR spektrumu parçacıklarının kararlı gümüş nanopartikülleri, yüzeyi üzerinde bağlanan biyomoleküllerin belirlenmesi için kullanılmıştır. Gümüş nanopartiküllerinin boyutuna bağlı katalitik aktivitesi incelenmiştir.

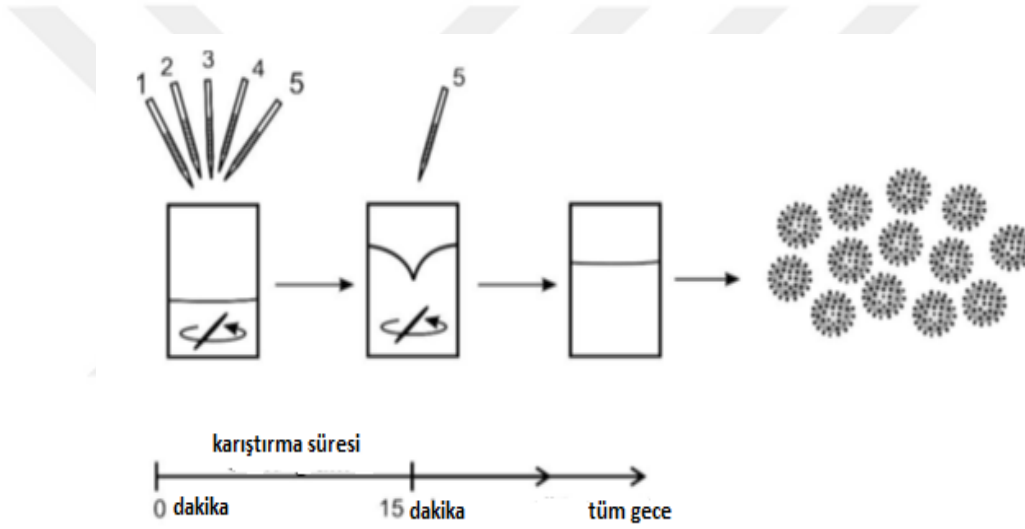
Wang vd. (2014) demir nanopartikülleri okaliptüs yaprağı özütleri kullanılarak biyosentezle tek aşamalı olarak oda sıcaklığında sentezlemişlerdir. SEM ve X-ray enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile nanopartiküllerin sentezi doğrulanmıştır. Ayrıca, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve fourier kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile kapama/ tabilize edici madde olarak bazı polifenollerin demir nanopartiküllerin yüzeylerine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Demir nano partiküllerin atık su giderimi ve sonuçların iyileştirilmesi için kullanmışlar, toplam N için % 71.7 ve COD için % 84.5 olduğunu belirtmişlerdir. Ötrofik atık suların arıtılması için büyük bir potansiyel gösterdiğini ispatlamışlardır.

3.3. Silikanın Modifikasyonu İle Yapılan Literatür Çalışmaları

Badley vd. (1990) tetraetil ortosilikat, su, amonyak ve etanolün hidrolizi ile 50-70 nm çaplarında monodispers koloidal silika parçacıklarını sentezlemişlerdir. Silikanın yüzeyi 3-merkaptopropil trimetoksisilan (MPTMS) , 3-aminopropil trimetoksisilan (APTMS), Okta desiltrimetoksisilan (ODTMS) ile modifiye edilmiştir. Merkaptopropil ve aminopropil gruplarıyla, yüzey değişiklikleri dimetilformamid ile yapılmıştır. Silika partiküllerinin karakterizasyonu ^{13}C ve ^{29}Si NMR, BET yüzey alanı analizi, piknometre, termogravimetrik analizi, kütle spektrometrisi ve elementel analiz ile yapılmıştır.

Cahitgöl (2008) tarafından, APTES ve AEPTMS ile modifiye edilmiş silika bileşikleri ve kitosan ile anti-kloroglioksimin heterojen ortamda muamele edilerek üç yeni vicdioksim türevi bileşiği sentezlemiştir.

Flores vd. (2008) çapı 4 ± 2 nm olan gümüş nanopartikülleri, çapı 50 ± 10 nm arasında değişen silika nanoküreciklerin üzerine kaplamışlar, $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ çekirdek-kabuk nanokürecikleri sentezlemiştir. Oda sıcaklığında homojen bir silika küre hazırlanması için TEOS kullanılmış, gümüş nitrattan gümüş nanopartikülleri oluşumu ile birlikte çekirdek@kabuk homojen nanoküre oluşumu sağlanmış, hiç bir bağlama maddesi veya yüzey modifikasyonu olmaksızın işlem gerçekleştirilmiştir. Bu işlem basamakları ve kullanılan maddeler (1. TEOS, 2. etanol, 3. NH_3 , 4. su, 5. Ag NP) şekil 3.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Silika'nın Ag NP ile bezenmesi (Flores vd., 2008)

Marini vd. (2008) çözücü olarak etanol kullanarak, TEOS ve viniltrioksasilan (VTEOS) temel moleküllerinden, fonksiyonel olarak modifiye edilmiş silika nanopartikülleri sentezlemiştir. Geliştirilen yöntemin esası, reaksiyon karışımı içinde birincil parçacıkların oluşumundan sonra modifiye molekülünün, VTEOS, eklenmesidir. Parçacık boyutu ve morfolojisi üzerine TEOS / VTEOS mol oranı, çözücü madde, tepkime sıcaklığı ve süresi araştırılmıştır.

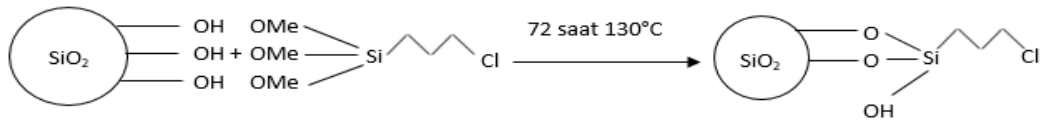
Yong vd. (2014) tarafından TEOS tan elde edilen silikanın üç farklı silanla modifikasyonu yapılmıştır. Bu silan bileşikler 3-aminopropiltrimetoksilan (APTMS), 3-isobutiltrimetoksilan (ITMS) ve oktiltrioksasilan (OTES)'dir. Taramalı elektron

mikroskobu (SEM) görüntüleri sentezlenen partiküllerin homojen ve tek dağılımlı olduğunu ortaya koymuştur. Parçacıklardaki fonksiyonel grupları ile yüzeydeki bağlanmaları fourier kızılötesi spektroskopisi (FTIR), ^{29}Si ve ^{13}C MAS NMR spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.4. Çekirdek-kabuk Yapılarına İlişkin Literatür Çalışmaları

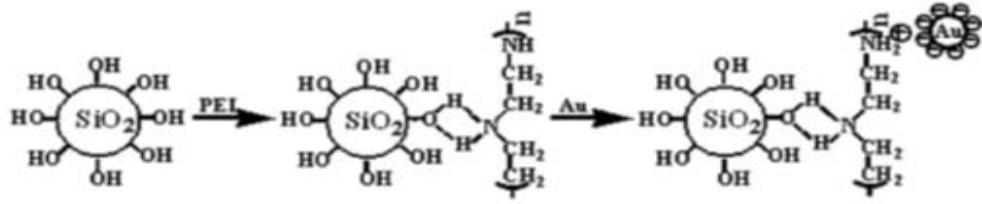
Yu Chen ve Katz (2002) tarafından altın-silika, çekirdek-kabuk nanopartikülleri bağlayıcı olarak merkaptosilan kullanılarak sentezlenmiştir. Çekirdek ile kabuk arasındaki etkileşim tiol fonksiyonel grup kullanılarak oluşturulmuştur. Bunun için kolloidal altın yüzeyi üzerinde öncelikle tek tabaka merkaptosilan sentezi gerçekleştirilmiş, daha sonra sol-gel hidroliz ve yoğunlaşma ile silikanın kaplanması sağlanmıştır.

Gübbük vd. (2006) schiff bazı türevi olan izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazonun silika yüzeyine CPTMS ile immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3.6.). Silika öncelikle aktifleştirilip CPTMS ile silanlanmış daha sonra ise klor grubu üzerinden schiff bazının bağlanması gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyonu infrared spektroskopisi ve elementel analiz ile yapılmıştır.



Şekil 3.6. Silika yüzeyine CPTMS'nin immobilizasyonu (Gübbük vd., 2006)

Xua vd. (2007) oda sıcaklığında farklı büyüklükteki silikanın (60-340 nm) yüzeyini polietilenimin (PEI) ve APTMS ile modifiye ederek farklı büyüklükte Au NP (4-32 nm) ile bezemişler ve SiO₂@Au partiküllerini sentezlemişlerdir (Şekil 3.7.). Farklı silika-altın çekirdek-kabuk kompozit partiküller TEM ve UV-Vis spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir.

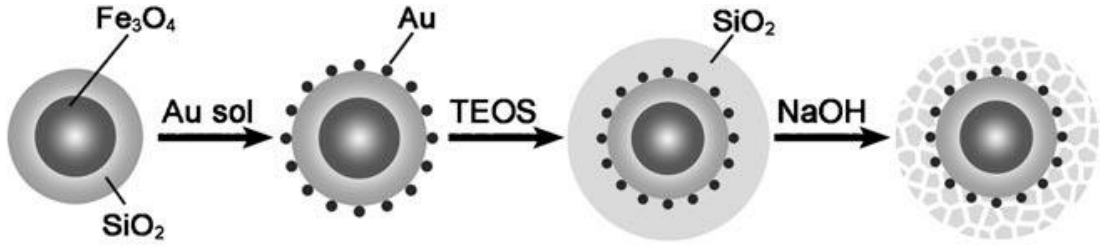


Şekil 3.7. SiO₂@Au kompozit malzemenin modifiye şeması (Xua vd., 2007)

Phonthammachai vd.(2008) Amorf silika kürelerin (200 nm), altın kabuk (15-25 nm kalınlıkta) ile kaplanması için doğrudan bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde, altın çekirdekler NaBH₄ tarafından daha sonra indirgenip kullanılarak seyreltik NaOH çözeltisi içerisindeki H₂AuCl₄' den sentezlenmiştir. Amonyaklı ortamda silika küreler ve üzerine altın nano kristallerin kolayca kaplanması için pH 4-8 aralığında, reaksiyon sıcaklığı 65-96°C ve zaman olarak 5-30 dakika da çalışmışlardır. Karakterizasyonu TEM ile yapılmıştır.

Ge vd. (2008) tarafından çekirdek olarak seçilen Fe₃O₄ üzerine SiO₂ kaplanmış ve metal nano katalizörleri tek tabakalı olarak silika taneciklerinin yüzeyine immobilize etmişlerdir. Çekirdek-kabuk yapılar daha sonra metal pozisyonunu sabitlemek için istenen kalınlıkta başka bir silika tabaka ile kaplanmıştır. Sol-gel metodu ve diğer kaplama işlemleri ardarda oda sıcaklığında basit adımlarla yapılmıştır. İşlem basamakları şekil 3.8.'de verilmiştir. Manyetik bileşenlerin eklenmesiyle, harici bir manyetik alan oluşturularak verimli ayırma ve saflaştırma sağlanmıştır.

Haratifar vd. (2009) çalışmalarında, manyetik kompozit malzeme üretmişlerdir. Manyetik çekirdeği (Fe₃O₄) Fe²⁺ ve Fe³⁺ ile birlikte çöktürmeyi kapsayan yeni bir metod ile sentezlemişlerdir. Bir sonraki adımda, manyetik altın kompozit nanotanecekler doğal okaliptüs özütü kullanılarak, 6-20 nm arasında değişen boyutta sentezlenmiştir. Karakterizasyonunu transmisyon elektron mikroskopisi, enerji dispersif spektroskopisi, X-ışını kırınım spektroskopisi ve görünür absorpsiyon spektroskopisi ile yapmışlardır.



Şekil 3.8. Fe₃O₄/SiO₂/Au/SiO₂ kompozit yapının sentez şeması (Ge vd., 2008)

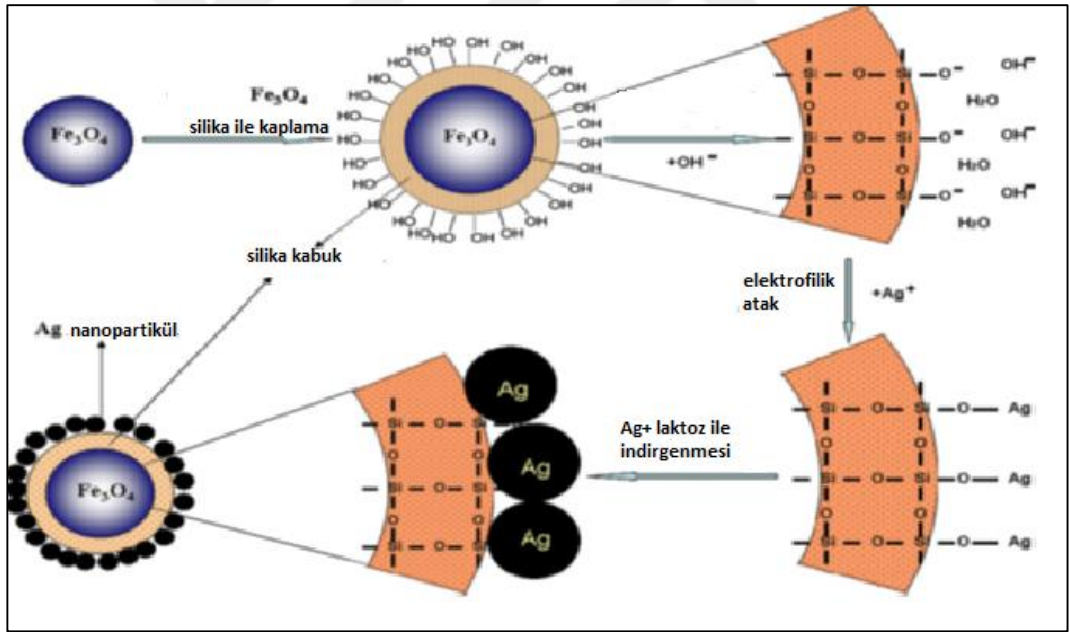
Ma vd. (2009) silika üzerine altın kaplayarak SiO₂@Au partiküllerini sentezlemişlerdir. Silika ve altın nanopartiküllerinin büyüklüklerini, katalitik özelliklerini incelemişlerdir. NaBH₄ ile indirgenmiş 3.5 nm çaplarındaki altın nanopartikülleri, boyutları 78, 105 ve 304 nm olan silika partikülleri üzerine kaplamışlardır. NaBH₄ ile potasyum hekzasiyanoferrat (III) indirgenmesinde katalizör olarak SiO₂@Au core-shell nanokompozit partiküllerin kullanılmasını tasarlamışlardır. Deneysel sonuçlara göre SiO₂@Au katalitik aktivitesinin hem altının konsantrasyonuna hem de SiO₂ kürelerinin büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermişlerdir. En büyük boyuttaki altın kaplı SiO₂ küreler yüksek katalitik aktivite göstermiştir.

Zhang vd. (2010), yaptıkları çalışmada kabuk olarak bakır nanopartikülleri ve çekirdek olarak SiO₂ küreler kullanarak basit, düşük maliyetli ve güvenli bir yöntemle SiO₂@Cu çekirdek-kabuk kompozit partikülleri sentezlemişlerdir. Stöber yöntemine göre tek tip, küresel SiO₂ sentezlemişlerdir. SiO₂ ve SiO₂@Cu kompozit partiküllerin kimyasal yapıları ve morfolojileri X-ışını kırınımı (XRD), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Partiküllerin *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı antibakteriyel etkilerini test etmişlerdir. Antibakteriyel etkileri izlenirken oluşan değişiklikleri TEM ile gözlemlemişlerdir. XRD, TEM ve XPS sonuçları bakır nanopartiküllerin SiO₂ küresinin yüzeyinde desteklenen bir kabuk olduğunu göstermiştir. Sonuçlar bakırın iyi, yeni bir antibakteriyel malzeme olduğunu kanıtlamıştır.

Gu vd. (2011) yaptıkları çalışmada, kuaterner amonyum grupları taşıyan tek dağılımlı içi boş SiO₂ kolloidleri sol-gel yöntemi ile hazırlamışlar ve şablon olarak kullanmışlardır. Ag⁺ iyonları öncelikle elektrostatik etkileşim yoluyla içi boş SiO₂ kürelerin yüzeylerine adsorbe edilmiş, daha sonra indirgeyici maddeler ilave edilerek

indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. TEM, SEM ve EDX ile kaplamanın başarıyla gerçekleştiği doğrulanmıştır. Antibakteriyel testler ise nanokompozit kürelerin antibakteriyel etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Gümüş nanopartiküller ile bezenmiş $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ manyetik kompozit partikülleri ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Ag}$) Zhang vd. (2011) başarıyla sentezlenmişler ve su dezenfeksiyonunda potansiyel bir antibakteriyel malzeme olarak etkisini araştırmışlardır (Şekil 3.9.). *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı antibakteriyel etkileri incelenmiştir. Yaklaşık 10 nm çapa sahip gümüş nanopartiküllerin, silika yüzeyinde agregasyonunun önlenerek homojen ve sıkı bir şekilde sabitlenmesiyle anti-bakteriyel etkisinin arttığını gözlemlemişlerdir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ manyetik kompozit partikülünün silika kabuğu hem destekleyici matrix madde hem de dezenfektan etkisinin kararlı olmasını da sağlamıştır. Elde edilen partiküllerin manyetik doygunluğunun yüksek olması atık sularda manyetik ayırmayı sağladığı gibi dezenfektan etkisi ile de çevreye dost bir madde olduğunu belirtmişlerdir.



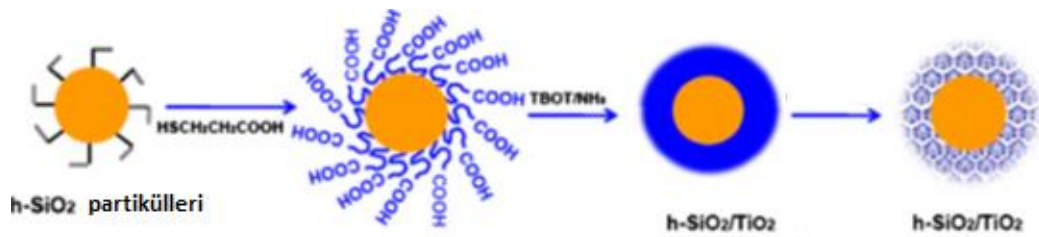
Şekil 3.9. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ manyetik kompozit sentezinin şematik gösterimi (Zhang vd., 2011)

Li ve Chen (2011) silika-altın çekirdek kabuk kompozit partikülleri, monodispers silika küreleri ve HAuCl_4 çözeltisinden elde edilen altın nanopartiküllerden sentezlemişlerdir. Katman-katman (LBL) yöntemi ile 3-aminopropil trietoksilan (APTES) ile modifiye edilmiş silika yüzeyine altın nanopartiküller kaplanmıştır. TEM

ve SEM görüntüleri ile silika-altın küreler, altının kapladığı alan ve kaplama şekli görüntülenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Katman-katman (LBL) yönteminin silika yüzeyinde altın miktarının kontrolü için basit bir yol sağladığını göstermişlerdir.

Ohno vd. (2011) süreç parametresini kontrol ederek kaplama tabakası kalınlığını ve çekirdek kabuk hibrid parçacıklarının kristalit boyutunu kontrol etmişlerdir. Zeta potansiyeli ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) gözlem sonuçlarından homojen bir kaplama elde ettiklerini doğrulamışlardır. Ayrıca, kaplanan tabakanın mikro yapısı Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Hoşgör (2011), geleneksel yöntemden ayrı olarak izosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan-silika nanokompozitleri sentezlemiştir. Silika partiküller ile organik faz arasındaki uyumu arttırmak amacıyla, silikaların yüzeyi siklokarbonat fonksiyonel silan bağlama ajanı (CPS) ile modifiye edilmiştir.

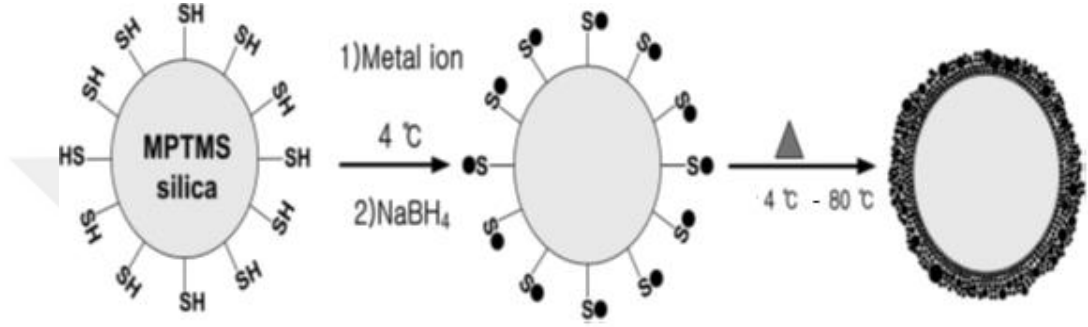
Shen vd. (2011) öncelikle sol jel ile modifiye edilmiş monodispers hibrit silika partiküllerini ($h\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$) hazırlamışlardır. $h\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ core shell mikroküreler etanol / asetonitril çözücüsü içerisinde sol-gel işlemi ile titanyum tetrabütoksit (TBOT) hidrolizi ile gerçekleştirilerek hazırlanmıştır (Şekil 3.10.). Silika parçacıklarının yüzeyi kontrol edilebilir şekilde 12 ile 100 nm arasında değişen yoğun ve pürüzsüz bir titanyum tabakası ile kaplanmıştır. Partiküller, elektron mikroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Bu partiküllerin UV ışığı altında metil oranj çözeltinin parçalanmasında iyi fotokatalitik performans gösterdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 3.10. $h\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ oluşum şeması (Shen vd., 2011)

Park vd. (2011) modifiye edilmiş silika üzerine soy metallerin bezenmesiyle Silika@M (M = Ag, Au, Pd, Pt) partiküllerini sentezlemiştir. İşlem basamakları Şekil 3.11.'de verilmiştir. Geleneksel katman-katman (LBL) yöntemi ile metal kaplı

silika üretimi, soy metal partiküllerinin düşük afinite kapasitesi ve fonksiyonel grupların arasındaki etkileşimin zayıf olmasından dolayı sınırlamalar getirmektedir. Çalışmada Park vd. (2011) sistematik yöntemde bu sınırlamalar aşıl原因arak basit, hazırlaması kolay bir yöntem ile içi boş Pt metalini, nanopartiküller ve tiyo gruplar arasında kuvvetli bir etkileşim ile kaplamayı başarmışlardır. Silika@M (M = Ag, Au, Pd, Pt) ve içi boş Pt metal parçacıkların yüzey ve yapısal özellikleri, soy metallerin koordinasyon ve asıl kristal yapısını aydınlatmak için çeşitli analitik yöntemlerle detaylı karakterizasyonu yapmışlardır.

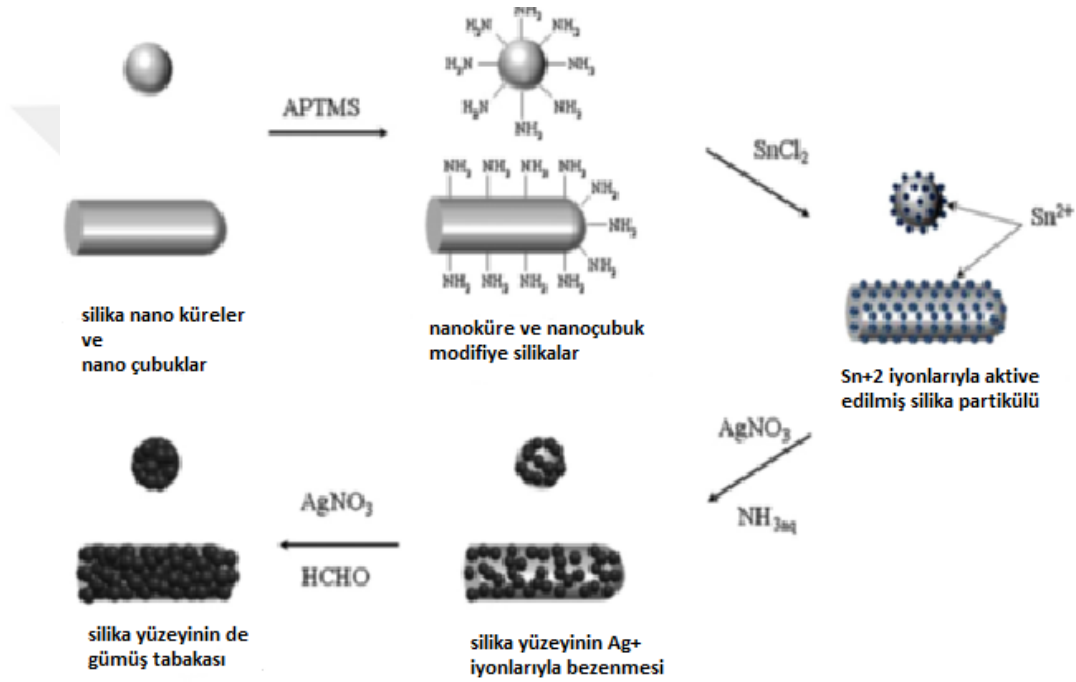


Şekil 3.11. MPTMS silika@M (M = Ag, Au, Pd ve Pt) partiküllerin sentezi (Park vd., 2011)

Abdollahi vd. (2012) tarafından altın nano kabuklar çalışılmıştır. Yüzey plazmon rezonansın uyarılması nedeniyle altın nano kabuklar optik özellik sergilemektedir. Çekirdek aşaması için sitrat ve borohidrattan elde edilen altın kolloidlerin iki farklı boyutunu kullanarak nano kabukları sentezlemişler ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Silikanın çapı 100 nm olup 3-aminopropiltrietoksilan (APTES) ile modifiye edilmiştir. Modifiye silika nanopartiküller, başlangıçta altın nanopartiküller ile bezenmiş daha sonra altın hidroksit, altın kabuk elde etmek için kullanılmıştır. Altın nanopartiküllerin büyüklüğünün, kabuk kalınlığının kontrol edilmesinde önemli olduğunu ispatlamışlardır. En uygun altın nano partikül büyüklüğün ise 4.5 nm olduğunu belirtmişlerdir.

Wang vd. (2012) ters mikro-emülsiyon yöntemi ile hazırlanmış Pt@SiO₂ çekirdek-kabuk şeklinde kapsüllenmiş platini sentezlemişlerdir. Böylece kalsine edilmemiş çekirdek-kabuk malzemelerin kullanılması ve sentez aşamaları sırasında alkali iyonlarının eklenmesiyle düşük sıcaklıkta su gaz kaydırma (WGS) reaksiyonları için bu partikülleri katalitik olarak aktif hale getirmişlerdir.

Choma vd. (2012), çekirdek olarak küresel ve çubuk silikaları, kabuk olarak ise gümüş nanopartikülleri kullanarak $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerini sentezlemişlerdir. Öncelikle silikanın yüzeyi APTMS ile modifiye edilmiştir. Daha sonra Ag ile kaplanma, iki ardışık aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama Sn^{+1} iyonları ve NH_3 varlığında gümüş nitrattan gümüş nanopartiküllerin silika yüzeyine kaplanması, ikinci aşamada ise kaplanan gümüşün formaldehit ile indirgenmesidir (Şekil 3.12.). Bu işlem, küresel ve çubuk benzeri silika çekirdeklerin yüzeyinin, yaklaşık 100 nm ye kadar değişen boyutta, homojen olmayan gümüş tabakasıyla kaplanmasına neden olduğunu göstermişlerdir.



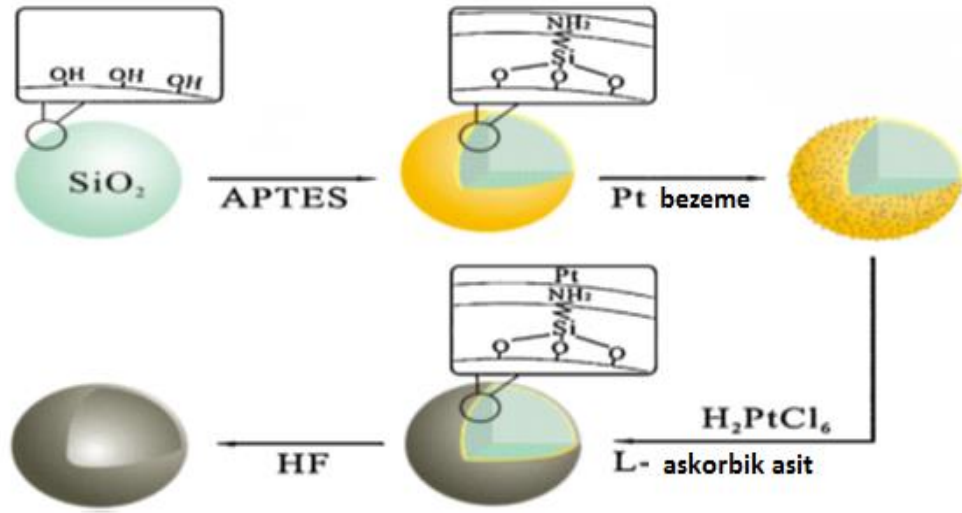
Şekil 3.12. $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ çekirdek-kabuk yapılarının sentez basamakları (Choma vd., 2012)

Jankiewicz vd.(2012), silika metal nanoyapıları kendilerine özgü özellikleri, kataliz, biosensörleme gibi uygulamalar için ilgi çekici bulmuşlar ve bunların oluşumlarını, özelliklerini araştırmışlardır. Bu nano yapıların önemli bir özelliği olan geometrilerini, kabuk morfolojilerini kontrol imkanı olduğunu belirtmişlerdir. İlk olarak silika partiküllerinin hazırlanması ve yüzeyin modifikasyonu için ana yöntemleri açıklayarak metal nano kabuklar için önemli stratejiler sunmuşlardır. İkinci olarak, silikanın yüzeyinin silan grupları ile modifikasyonunu incelemişler ve son olarak, metal kabukla kaplanması, sentez ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Bununla

birlikte gümüş, platin, paladyum, nikel ve bakır gibi diğer metallerle de çekirdek-kabuk nano partikülleri sentezlendiğini belirtmişlerdir. Silika metal nano yapıların çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanabileceğini göstermişlerdir.

Huang vd. (2013), çekirdeği SiO_2 ve kabuğu anataz TiO_2 olan $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ çekirdek-kabuk mikroküreleri, sıvı faz çökeltme yöntemi ile hazırlamışlardır. Sulu çözelti içinde kendi özel optik geçiş spektrumlarını bulmuşlardır. Optik iletim spektrumu üzerindeki kabuk kalınlığının etkisini araştırmışlardır.

Kwak vd. (2013), $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ çekirdek-kabuk nanoküreleri asitli ortamda elde etmişler ve Şekil 3.13.'de işlem basamaklarını şematik olarak göstermişlerdir. Çekirdeğin ortalama çapı 150, 320, 420 nm arasında değişirken, tek tip Pt nanoküreden oluşan kabuk kalınlığı ise yaklaşık 20 nm'dir. $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ çekirdek-kabuk nanokürelerin kataliz etkisini KBH_4 varlığında rodamın B'nin etkin bir şekilde bozunmasında gerçekleştirmişlerdir. Aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri arasında iyi bir dengenin varlığı platin nano katalizörlerin nano boşluklarında gerçekleşen katalitik bozunma reaksiyonu ile destekleyerek kanıtlamışlardır.



Şekil 3.13. Platin nano kürelerin sentezi için şematik gösterimi (Kwak vd., 2013)

Torun (2013), yapmış olduğu çalışmada HCl ile aktifleştirilmiş silika yüzeyini APTMS ile modifiye ederek tekli tabaka oluşturmuştur. Hazırlanan modifiye silikanın uç fonksiyonel grubuna 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon bileşiğinin uygun fonksiyonel grubuna kovalent yolla immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon rekasiyonu infrared spektroskopisi yöntemi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen partiküllerin termal özellikleri TGA-DTG ve DTA analizleri ile belirlenmiştir.

Liu vd. (2013), alkali ortamda, in situ metodunun ardından katman katman (LBL) metodunu da kullanarak metal oksit kabuğu içinde kapsüllenmiş iki soy metal nanopartikülleri ile çift kabuklu $\text{SiO}_2@\text{CeO}_2/\text{M}@\text{M}/\text{TiO}_2$ ($\text{M} = \text{Au}$ ve/veya Pd) partikülleri sentezlemeyi başarmışlardır. Elde edilen nano partiküller düzgün, küresel boyutlar da, kapsüllenmiş, ayarlanabilir soy metal nano-taneciklerine ve değişken kalınlıkta kabuk bileşenlerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. İki kabuk arasında ayarlanabilir boşluğun, son derece yüksek bir katalitik aktiviteye ve kararlı iyi bir yapısal stabiliteye neden olduğunu göstermişlerdir.

Sun vd. (2013), boya kirleticilerin katalitik giderimleri için toksik olmayan, uygun maliyetli malzeme kullanılarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ nanoküreler sentezlemek için basit bir yöntem geliştirmişlerdir. Ag ve Fe_3O_4 nanopartikülleri, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ partikülleri ile karşılaştırıldığında rodamin B ve eosin Y'e karşı daha zayıf katalitik verim sergilemişlerdir.

Amarjargal vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada hiçbir indirgen madde kullanmadan çeşitli $\text{Ag}(\text{NH}_3)^{2+}$ iyonlarının hidrotermal senteziyle gelişmiş manyetik moment, güçlü antibakteriyel ve katalitik özelliklere sahip $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ çekirdek-kabuk nano kompozit yapıyı hazırlamayı başarmışlardır (Şekil 3.14.). Tek kristal Ag çekirdek ve poli kristal Fe_3O_4 kabuğu olan nanoyapılar, çok miktarda AgNO_3 çıkış maddesi olarak Fe^{2+} iyonları varlığında elde edilmiştir. Numunelerin karakterizasyonu XRD, TEM, SEM, XPS dahil olmak üzere çeşitli analitik teknikler ile yapılmıştır. Atık su arıtımında, biyomedikal uygulamalarda bu partiküllerin arttırılmış manyetik moment ve mevcut güçlü katalitik ve antibakteriyel aktiviteler gösterdiğini belirtmişlerdir.

kalınlıklarını ve çok katmanlı yapılarını incelemişlerdir. Örneklerin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), N₂ adsorpsiyon desorpsiyon- izotermi, termogravimetrik analiz (TGA) kullanılmıştır.

3.5. Çekirdek-kabuk-kabuk Yapılarına İlişkin Literatür Çalışmaları

Yang vd. (2011) optik olarak aktif poliüretan/titanyum/silika (LPU/TiO₂/SiO₂) çok tabakalı çekirdek-kabuk kompozit mikro küreleri; modifiye polimer yüzeyi üzerine titanyum dioksit tabakası ve en üstte de silika tabakası oluşturularak hazırlanmıştır. Partiküller FT-IR, UV-Vis spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu (XRD), X ışını fotoğraf elektron spektroskopisi (XPS), termo gravimetrik analiz (TGA), SEM, TEM ve kızılötesi emisyon ile karakterize edilmiştir.

Yu vd. (2011) hiyerarşik gözenekli γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂ sandviç benzeri bir yapı ile kompozit mikroküreleri etkili üç aşamalı bir yaklaşım ile sentezlemişlerdir. Spesifik olarak, önceden oluşturulmuş tek dağılımlı Fe₃O₄ küreler üzerine Stöber metoduyla SiO₂'nin kaplanması ve modifiyesinden sonra TiO₂ katmanı ile kaplanmıştır. Özellikle, siyah renkli Fe₃O₄ şablonları koyu kahverengiye dönüştürülmüştür. γ -Fe₂O₃ çekirdek ve TiO₂ kabuk arasındaki SiO₂ tabakası, süperparamanyetik özellikleri büyük ölçüde korumuş, rodamin B bozunmasına karşı fotokatalitik etkinliği (RhB) arttırmıştır. Böylece yeni, çok fonksiyonlu, fotokatalitik özellikteki bu mikrokürelerin organik kirleticilerin giderilmesinde etkili olduğunu belirtmişlerdir.

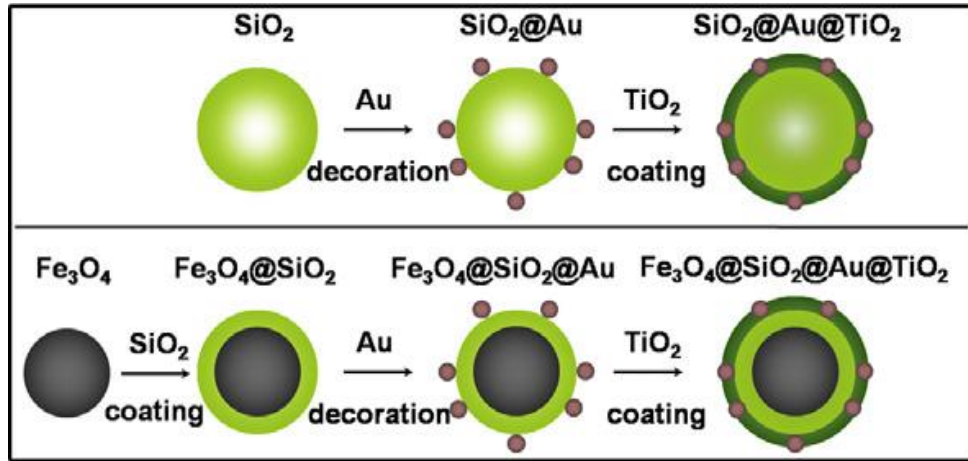
Xiu vd.(2011) monodispers SiO₂ mikroküreler üzerine kaplanmış, kalınlığı kontrol edilebilen, düzgün ve yoğun gümüş kabuklarını, kolloidal SiO₂ küreler üzerinde sentezlenmiş Sn²⁺ yüzeyi üzerinde tek adımda gümüş kaplama reaksiyonunu kullanarak hazırlamışlardır. En üstte farklı kalınlıktaki SiO₂ kabuğu ise izopropanol çözeltisi içinde tetraetil ortosilikat (TEOS) hidrolizi ile sentezlenmiştir. Isıtma işlemi ile Ag kabuk değişimi UV-Vis absorpsiyon spektrumunda gözlenmiştir.

Cui vd. (2013) hidrotermal ve sol jel yöntemini kullanarak çekirdek-kabuk yapısına sahip γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitler sentezlemişlerdir. Partiküllerin yapısını TEM ile doğrulamışlardır. Fotokatalitik etkisi UV ışınması altında metil oranj

çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerin saf TiO_2 'den daha güçlü bir fotokatalitik aktivite gösterdiğini, 1 saat sonunda nanokompozitin yaklaşık % 84'ü bozunurken, saf TiO_2 'nin % 49'unun bozunduğunu gözlemlemişlerdir. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozit partiküllerin antibakteriyel aktivitesinin de saf TiO_2 nano partiküllerinden daha belirgin bir şekilde büyük olduğunu belirtmişlerdir.

Shi vd. (2013), tarafından thermal yöntemle indirgeme maddesi olarak oleik asit kullanarak tek dağılımlı $\beta\text{-NaYF}_4$ nanokristalleri sentezlemişler, SiO_2 ve TiO_2 ile kaplamışlardır. Oluşan partikülün karakterizasyonunu XRD ve TEM ile yapmışlardır. Bu nano kompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri metil oranj (MO) bozunması ile gerçekleştirilmiştir.

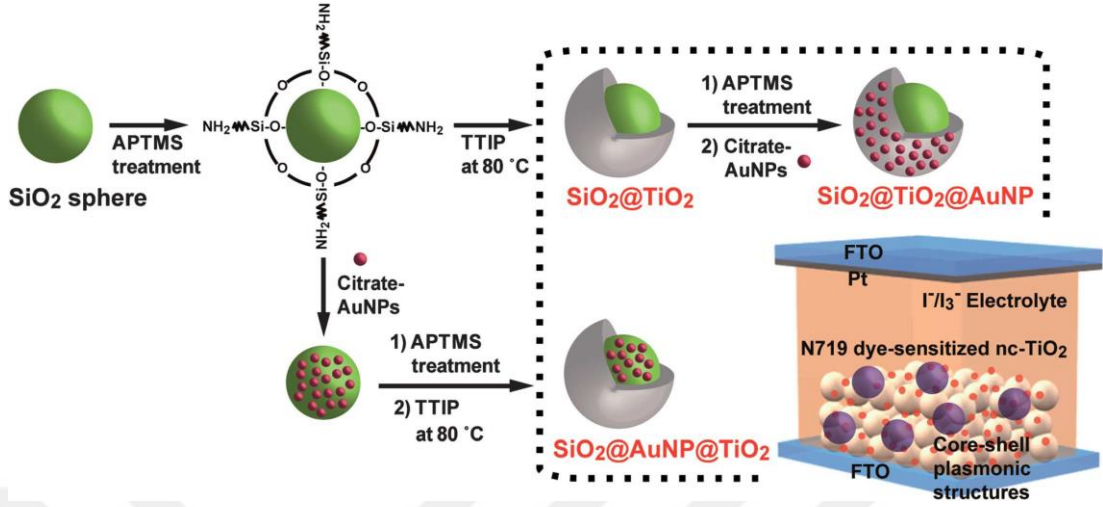
Ye vd. (2013) $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ kompozit partikülleri sentezlemeyi başarmışlardır. Partiküllerin oluşum şeması Şekil 3.15.'de gösterilmiştir. Elde edilen partiküllerin karakterizasyonu XRD, TEM, STM, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını fotoelektron emisyon spektroskopisi (XPS) ve UV-Vis spektrofotometresi ile yapılmıştır. Partiküllerin ortalama çapı 337 nm dir. SiO_2 yüzeyine Au nanopartikülleri bezenmiş, TiO_2 ile kaplanmıştır. En dıştaki TiO_2 nin kalınlığını 7.0 nm olarak belirlemişlerdir. Görünür ışıktaki fotokataliz deneyleriyle başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.



Şekil 3.15. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ core-shell nanoyapıların oluşum şeması (Ye vd., 2013)

Jang vd. (2014) tarafından Au- TiO_2 nano partikülleri ile katkılандırılmış hassas plasmonik boya geliştirilmiştir. $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{AuNP}$ ve $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{AuNP}$ kürelerin

çekirdek kabuk yapıları hazırlanmış ve içine katkı maddesi olarak hassas plasmonik boyanın fotoanotları dahil edilmiştir (Şekil 3.16.).



Şekil 3.16. $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{AuNP}$ ve $\text{SiO}_2@\text{AuNP}@\text{TiO}_2$ 'nin şematik gösterimi (jang vd., 2014)

Nikabadi vd. (2014) $\text{SiO}_2\text{-Au-Cu}_2\text{O}$ çekirdek/kabuk/kabuk nanopartikülleri birkaç aşamada sentezlemişlerdir. Silika üzerine Au NP, APTES kullanılarak bağlanmıştır. Au NP, altın klorürün indirgenmesinden, Cu_2O nanopartiküller ise basit bir yöntem olan sol-gel yöntemiyle 4-5 nm büyüklüğünde sentezlenmiştir. Karakterizasyon için UV-Vis spektroskopisi, X-ışını kırınımı, TEM, FTIR ve SEM kullanılmıştır.

3.6. Fotokataliz ve Antibakteriyel Aktiviteye İlişkin Literatür Çalışmaları

Çalık (2008), tarafından yapılan çalışmada fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle Everzol Black B'nin renk ve KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) giderimini gerçekleştirmiştir. Deneylerde ışık kaynağı olarak UV-A, katalizör olarak TiO_2 , TAC (ticari aktif karbon)/ TiO_2 , ÇAC (çay atığından üretilmiş aktif karbon)/ TiO_2 , B1 (bor oranı düşük)/ TiO_2 , B2 (bor oranı yüksek)/ TiO_2 ve kırmızı çamur kullanılmıştır. TiO_2 katalizörü için pH, başlangıç boya derişimi, katalizör derişimi, sıcaklık ve O_2 akış hızı, diğer katalizörler için pH ve katalizör derişimi değişiminin giderime etkileri incelenmiştir.

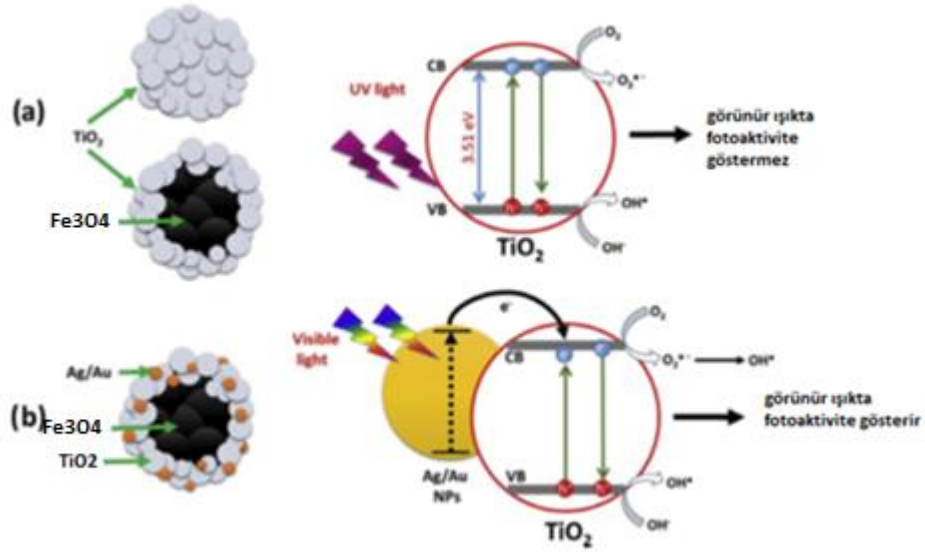
Geçgel (2008) tarafından yapılan çalışmada, anyonik surfaktant sodyum dodesilsülfatın (SDS), poli vinilpirolidin (PVP) ve farklı molekül ağırlıklarında poli

etilenglikol (PEG) gibi, değişik miktarlarda nötral suda çözünür polimerler içeren çözeltilerindeki agregasyonu; yüzey gerilimi, iletkenlik ve boya çözündürme gibi deney teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Boken ve Kumar (2014), yaptıkları çalışmada kimyasal indirgeme yöntemi kullanarak sudaki ağır metal iyonlarının tespiti için gümüş nanokabuklar sentezlemişlerdir. Ag NP'lerin UV-Vis spektroskopisinde 433 nm'de, gümüş nanokabukların ise 450 nm'de absorbans piki verdiklerini gözlemlemişlerdir. Partiküllerin boyutu ve kabuk kalınlığının ayarlanabileceğini ve bu kabukların suda toksik iyonların varlığına karşı da duyarlı olduğunu belirtmişlerdir. Nanopartiküller UV-Vis spektroskopi ve transmisyon elektron mikroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Huerta Aguilar vd. (2015), tarafından yapılan çalışmada TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag NP}$ ve $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Au NP}$ sentezlenmiştir (Şekil 3.17.). Bu partiküllerin, fenolik bileşiklerin foto-katalitik oksidasyonunu hem güneş hem de UV ışık altında gözlemlemişlerdir. Bozunma hızı Hammett denklemine göre hesaplanmış yalancı birinci dereceden kinetik modele uygunluğu ve kinetik parametrelerin oluşumunda pH ve çözücülerin etkisini incelemişlerdir.

Mie vd., (2014) 19 nm çaplı gümüş nanopartiküllerini disk difüzyon yöntemi kullanarak 8 farklı mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal çalışmaları yapmışlardır. Sonuçta gümüş nanopartiküllerinin gram negatif bakterilere karşı potansiyel bir etkilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Böylece bu taneciklerin özellikle ilaç ve biyomedikal sanayide kullanabileceklerini belirtmişlerdir.



Şekil 3.17. Elektron-boşluk ve OH radikali oluşumu (a) SiO₂-TiO₂ partikülü (b) SiO₂-Ag/Au-TiO₂ partikülleri (Huerta Aguilar vd., 2015)

Hernandez-Sierra vd., (2014), çinkooksit (ZnO), gümüş ve altın nanopartiküllerini *Streptococcus mutans* üzerinde denemişler ve özellikle gümüş nanopartiküllerin organizma üzerinde yüksek etkisinin olduğunu görmüşlerdir. Ağız florasına ait olan bu bakteri üzerindeki antimikrobiyal aktivitesinden dolayı dental alanda kullanılan objelerde ve diş çürüklerinde de belirtilen nanopartiküllerin kullanılmasının faydalı olacağını belirtmişlerdir.

Bere vd. (2014), diğer bir çalışmada ise partikül boyutunu (5 nm) araştırmışlardır. Bu partikülleri, gram pozitif *Staphylococcus epidermidis* ve *Bacillus megaterium*, gram negatif *Pseudomonas aeruginosa*’ ya karşı denemişlerdir. Sonuçta şekil ve büyüklüğün antimikrobiyal aktivite ile ilişkili olduğunu, küçük partiküllerin hücre duvarına daha iyi penetre olarak aktiviteyi arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Zarei vd. (2014) gümüş nanopartiküllerin antibakteriyal aktivitesini dört gıda patojeni *Escherichia coli* (E.coli), *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes* ve *Vibrio parahaemolyticus* üzerinde incelemişler ve partiküllerin bu bakterilerde etki gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Bu gümüş taneciklerin temizlik ve dezenfeksiyon ürünlerinde iyi bir alternatif olabileceğini, böylece gıda sektöründe çeşitli ekipman ve yüzeylerde de kullanılabileceğini söylemişlerdir.

Nanotaneciklerin parçacık boyutunu küçülterek boyuta bağlı çeşitli özelliklerini araştırmak için Pal vd. (2007) üç değişik şekilde (küresel, çubuk, kesilmiş üçgen) nanopartikülleri üretmişler, kesilmiş üçgen şeklinde olanların yüksek atom yoğunluk yüzeyleri sayesinde daha iyi bir aktivite gösterdiklerini belirtmişlerdir.

Bahrami vd. (2014) altın ve gümüş nanopartiküllerini değerlendirmek için nanopartikülleri *S.aureus*' a karşı denemişlerdir. Nano tanecikleri penisilin ve g-piperosilin içine koymuşlar ve partiküllü antibiyotiklerin daha yüksek aktivite gösterdiğini keşfetmişlerdir. Hastalık tedavisinde antibiyotiklerle birlikte gümüş-altın alaşımları içeren nanotaneciklerin birer adjuvant olarak kullanılabileceğini açıklamışlardır.

Cui vd., (2012) altın nanopartiküllerinin bakteriyel membranını potansiyel modifikasyona uğratarak ve ATP düzeyini azaltarak, ayrıca tRNA'nın ribozoma bağlandığı bölgeyi inhibe ederek etkisini gösterdiğini kanıtlamışlardır.

Tiwari vd. (2011), araştırmalarında altın nano partiküllerinin antimikrobiyal ve antifungal aktivitelerini incelemişlerdir. *Micrococcus luteus*, *S.aureus*, *P.aeruginasa*, *E.coli*, *Aspergillus fumigates* ve *A.niger*' e karşı partikülleri test edip, gram pozitiflere göre gram negatiflerde daha fazla etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca funguslara karşı da etkisinin yüksek olduğu belirtilmiştir.

Zhou vd. (2012), hem altın hem gümüş nanopartiküllerini *E.coli* ve *Bacillus Calmette-Guerin* (BCG) üzerinde denemiş, hem gram negatif hem gram pozitif bakteriler üzerinde olumlu sonuçlar elde etmişlerdir.

Lima vd. (2013) 5 nm boyutundaki altın partiküllerini *E.coli* ve *Salmonella typhi* üzerinde denemiş ve % 90-95 civarında kolonilerin azaldığını görmüşlerdir. Ayrıca partiküllerin antibakteriyel etkinliğinin pürüzlülüğe ve ortamdaki altın partiküllerinin dağılımına göre de değişebileceğini vurgulamışlardır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada antibakteriyel ve fotokatalitik özelliğe sahip kompozit partiküller üretilmesi amaçlanmıştır. Kullanılan metod ve materyaller yeşil kimya ilkeleriyle uyumludur. Ag ve Au nanopartikülleri (Ag NP, Au NP) eldesinde biyosentez yöntemi uygulanmış, çözücü olarak su ve etanol kullanılmıştır. Silika partikülleri sentezi gerçekleştirildikten sonra silika yüzeyine soy metal (Au, Ag) partikülleri immobilize edilmiş ve son olarak en dış katman yarı iletken (TiO_2) ile kaplanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen partiküller FTIR (Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi), TEM (Geçirgen elektron mikroskobu), EDX (Enerji Dağılımlı X Işınımı Kırınımı), XRD (X-ışını kırınımı), TGA (Termogravimetrik analiz) ve UV-Vis (Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi) analizleri ile karakterize edilmiştir.

4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

AgNO_3 (Merck), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (%99.5 Merck), Tetra etil orto silikat (TEOS) (Merck), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Merck), NH_3 (%25 Merck), Toluene (Merck), Etanol (Merck), 3-aminopropil trimetoksisilan (APTMS) (Aldrich), 3-kloropropil tri metoksisilan (CPTMS) (Aldrich), 3-aminopropil trietoksisilan (APTES) (Aldrich), 3-merkaptopropil tri etoksisilan (MPTES) (Aldrich), TiCl_4 (sigma-Aldrich), Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (Merck), Tetrabütil titanat (TBT) (%97 Sigma-Aldrich), Polivinilpirolidon (PVP) (Merck)

4.2. Çalışmada Kullanılan Doğal Malzemeler

Bu çalışmada indirgen olarak kimyasal malzemeler yerine bitki türleri seçilmiştir. Rezene (*Foeniculum vulgare*), kereviz (*Apium graveolens*), dereotu (*Anethum*

graveolens), biberiye (*Rosmarinus officinalis*), kekik (*Thymus vulgaris*) ve anason (*Pimpinella anisum*) kullanılan bitki türleridir. Bitkilerden bir kısmı Muğla ilinden toplanmış bazıları ise ticari olarak temin edilmiştir.

4.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR): IR spektrumları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Thermo-Scientific, Nicolet IS10-ATR model spektrofotometreden alınmıştır.

UV-Visible Spektrofotometre: Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu marka UV-1601 model UV-Vis spektrofotometre ve HACH LANGE DR-2000 model UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Sentezlenmiş olan malzemelerin yüzey karakterizasyonları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezinde bulunan JEOL marka JSM-7600F model SEM cihazı ile yapılmıştır.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM): Sentezlenen partiküllerin TEM analizleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezinde bulunan JEOL JEM 2100F HRTEM analiz cihazında yapılmıştır.

Termogravimetrik Analizör (TGA): Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer TGA-4000 model spektrofotometre kullanılmıştır.

X- Işını Difraksiyon Analizleri (XRD): Tüm XRD analizleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarlarında bulunan RİKAGU-SMART LAB model XRD cihazında alınmıştır.

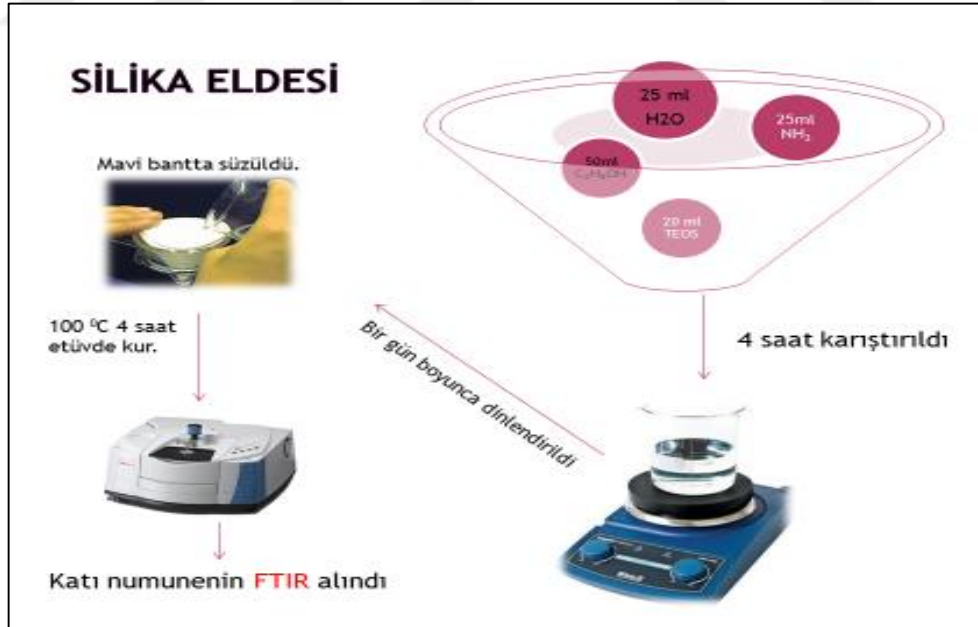
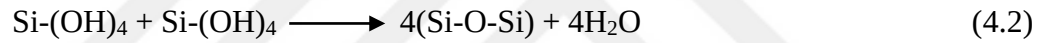
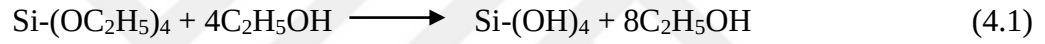
4.4. Sentez Çalışmaları

Bu çalışmada kullanılan yöntem, birden fazla malzemeyi tek bir parçacıkta bir araya getirmek, gelişmiş çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gösteren partikül

sentezlemektir. Kompozit partikül sentezi beş aşamada gerçekleştirilmiştir: i) Ag NP ve Au NP biyosentez ile üretimi, ii) silika partikülleri sentezi, iii) silika yüzeyinin modifikasyonu, iv) Silika yüzeyine soy metal (Au, Ag) partiküllerinin immobilize edilmesi ve v) Son olarak en dış katmanın yarı iletken (TiO₂) ile kaplanması. Sentezler normal laboratuvar koşullarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Silika sentezi

Bu çalışmada üretilcek kompozit malzemede destek maddesi olarak silika kullanılmıştır. Silika sentezi aşağıda denklemi verilen (4.1-4.2) stöber yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez için 20 ml TEOS 50 ml C₂H₅OH içinde çözülmüştür. Üzerine 25'er ml NH₃ ve H₂O eklenerek 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım 1 gün boyunca dinlendirilmiş ve olgunlaşan partiküller daha sonra süzülerek 100°C'de etüvde kurutulmuştur (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Silika eldesinin şematik gösterimi

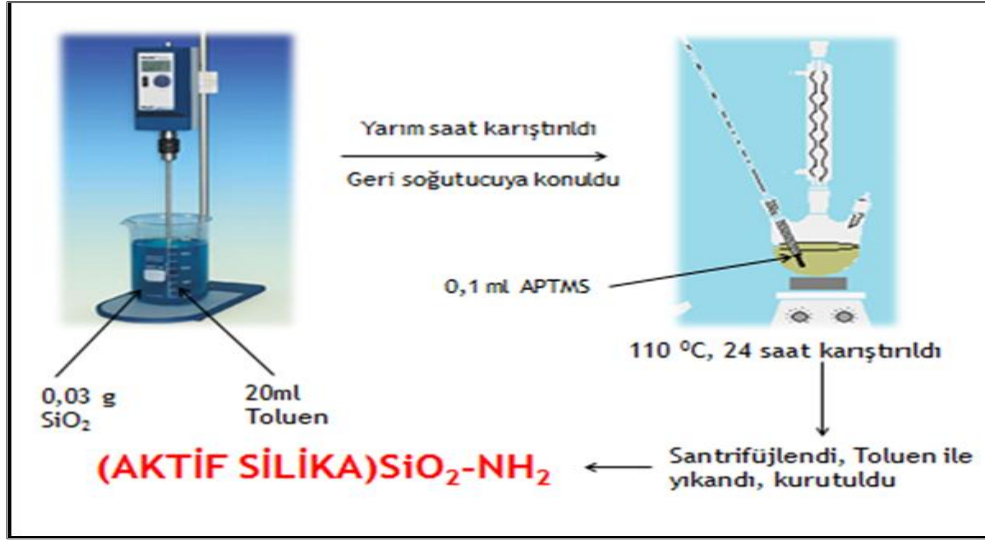
4.4.2.1. Silikanın aktifleştirilip modifikasyonun yapılması:

Silikanın HCl ile aktifleştirme işlemi şematik olarak Şekil 4.3.'de verilmiştir. Silikanın aktifleştirilmesi 6M HCl içinde 105 °C de 24 saat geri soğutucu altında ısıtılarak yapılmıştır. Karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış, süzme işleminden sonra saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. 120 °C de 12 saat boyunca kurutulmuştur.

Silikanın toluen ile modifikasyon işlemine ait şematik gösterim Şekil 4.4.'de verilmiştir. Bu işlemde silika partikülleri 20 ml toluen ile 110 °C de 24 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılmış, karışıma 1 saat sonra 0.1 ml APTMS eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Süzme işleminden sonra toluen ile yıkanmış ve 120 °C de 12 saat kurutulmuştur.



Şekil 4.3. Silikanın HCl ile modifikasyonunun şematik gösterimi



Şekil 4.4. Silikanın toluen ile modifikasyonunun şematik gösterimi

4.4.2.2. Silikanın aktifleştirilmeden APTMS ile modifikasyonu:

Silikanın modifikasyon işleminde silika aktifleştirilmeden doğrudan modifiye edilmiştir. Modifiye işleminde silika partikülleri 30 ml saf su 30 dakika karıştırıldıktan sonra 3-Amino propil trimetoksisilan (APTMS) eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözelti 1 gün dinlendirildikten sonra süzölmüş, yıkanmış ve kurutulmuştur. Modifikasyon işlemi sırasında APTMS bileşiğinden başka üç farklı silan bileşiği kullanılmış olup bunlar 3- Aminipropil tri etoksisilan (APTES), 3- Kloropropil tri metoksisilan (CPTMS), 3-Merkaptopropil tri etoksisilan (MPTES)'dir.

4.5. Ag NP ile Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde Ag NP'lerin sentezi, silika yüzeyinin Ag NP ile bezenmesi ve gümüş bezeli partiküllerin TiO_2 ile kaplanmasına ait çalışmalar yer almaktadır.

4.5.1. Bitki özütlerinin hazırlanması, biyosentez ile Ag NP sentezi

Kompozit partikül sentezinde ilk aşama gümüş nanopartikül (Ag NP) ve Au nanopartikül (Au NP) sentezidir. Bunun için biyosentez yöntemi uygulanmıştır. Biyosentez için yöreden ve antioksidan özelliği olan bitkiler seçilerek özütleri hazırlanmıştır. Bitkilerde bulunan antioksidan maddelerden biri de terpenler ve flavonoidlerdir. Flavonoidler birçok meyve ve sebzede yüksek oranlarda bulunmaktadır (Mittal vd., 2013). Bu çalışmada terpen ve flavonoidce zengin bitkiler seçilmiştir. Bu bitkilerin sudaki özütleri hazırlanarak Ag^+ iyonu üzerindeki indirgeme etkisine bakılmıştır. Sentezlenen Ag NP'in optimum sentez koşulları belirlenmiş ve partiküllerin oluşumları Uv-vis spektroskopisi ile izlenmiştir.

Şekil 4.5.'de biyosentez ile Ag NP eldesinin şematik gösterimi verilmiştir. Bitki özütü, kurutularak öğütülmüş bitkiden 2 g alınmış ve 100 ml saf suda kaynatılarak hazırlanmıştır. Ag^+ iyonunun indirgenmesinde, hazırlanan bu 2 ml bitki özütü 0.01 M lık 30 ml $AgNO_3$ çözeltisine eklenerek güneş ışığında karıştırılmıştır. Bu karışım süresince her 30 dakika da bir UV-Vis spektrofotometrede 450 nm de absorbans ölçümleri yapılmıştır.

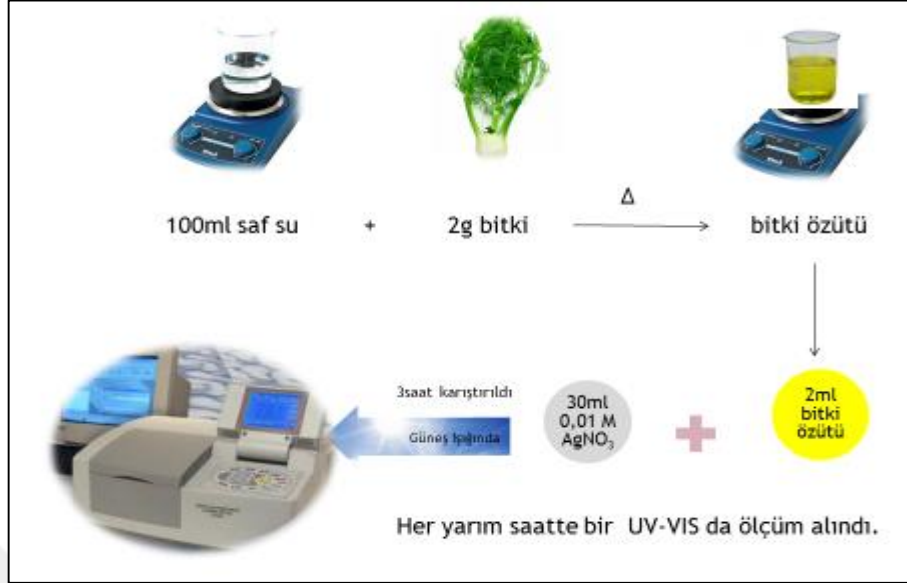
Optimizasyon aşamasında aşağıdaki parametreler incelenmiştir.

- ✓ $AgNO_3$ derişimi
- ✓ Bitki türü
- ✓ Bitki özütü miktarı
- ✓ Tepkime süresi
- ✓ $AgNO_3$ /bitki özütü oranı
- ✓ pH

4.5.2. Silika yüzeyinin Ag NP ile bezenmesi;

Core-shell yapılarda, genellikle silika core (çekirdek) olarak seçilmektedir. Silika, yüzey çalışmaları için en popüler substrat olup bunun en önemli nedeni kabarma özelliği olmaması, organik çözücülere karşı büyük bir direnci olması ve yüksek termal kararlılığa sahip olmasıdır. Bu çalışmada silika yüzeyi APTMS, APTES, CPTMS, MPTES gibi silanlayıcılar kullanılarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanarak Ag

NP bezenmiştir. Bunun için iki yöntem belirlenmiş ve bu yöntemler aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.5. Biosentez ile Ag NP eldesinin şematik gösterimi

4.5.2.1. Silikanın Ag NP ile bezenmesi (Ag^+ iyonlarının silikaya bezenip daha sonra indirgenmesi)

Bu bezeme işleminde öncelikle silikanın yüzeyine Ag^+ iyonları immobilize edilmiş daha sonra ise Ag^+ iyonu bitkisel özütler yardımıyla Ag^0 'a indirgenmiştir. Silika yüzeyindeki Ag^+ nın indirgenmesinde bitkisel özüt olarak kekik ve rezene kullanılmıştır. Bezeme çalışmaları su ve etanol ortamında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Silikaya gümüş bezenmesinde aşağıdaki parametrelerle optimizasyon yapılmıştır.

- ✓ Çözücü türü
- ✓ Bitki özütü türü
- ✓ Bitki özütü miktarları
- ✓ Bağlayıcı türleri (silan bileşikleri)

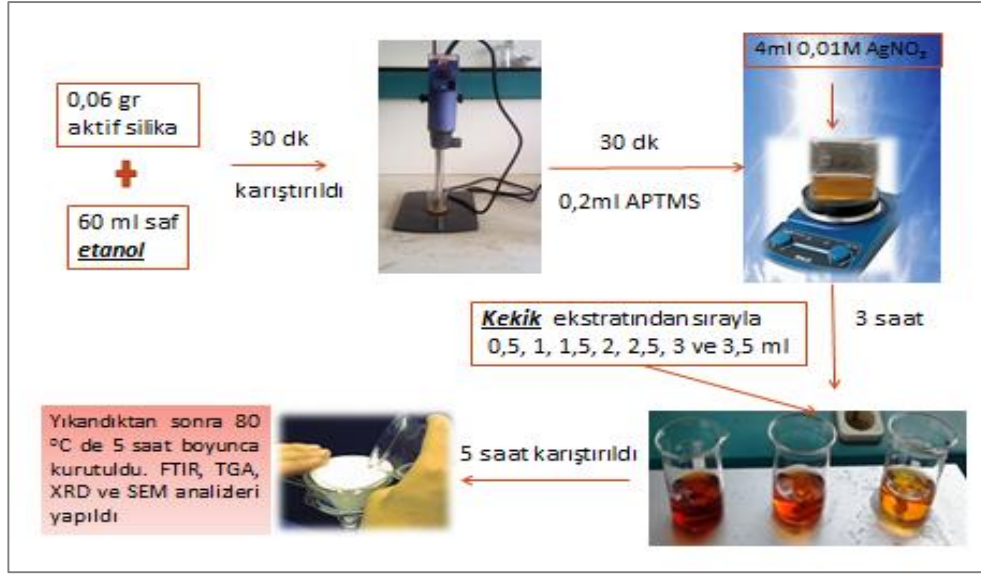
Aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş silikanın yüzeyine Ag NP'in bezenmesi su ortamında gerçekleştirilmiş ve deney aşamaları Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. Aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş silikaların saf sudaki çözeltileri hazırlanmıştır. Karışıma önce 0.2 ml APTMS daha sonra ise 4 ml AgNO_3 çözeltisi de ilave edilerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Hazırlanan çözeltilere, farklı miktarlarda (0.5, 1.0, 1.5,

2.0, 2.5, 3.0 ve 3.5 ml) bitki özütleri sırayla eklenerek güneş ışığında karıştırılmış ve gümüşün indirgenmesi sağlanmıştır. Karışımlar dinlendirildikten sonra süzölmüş, yıkanmış ve 80 °C de kurutulmuştur.



Şekil 4.6. Silikanın yüzeyine gümüş bezemenin şematik gösterimi (çözücü saf su)

Su ortamında yapılan benzer çalışmalar etanol ortamında da yapılmış ve Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Etanol ortamında dağıtılan silika partiküllerine 0.2 ml APTMS eklenerek modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu karışıma 4.0 ml 0.01M AgNO₃ ve farklı miktarlarda ki bitki özütleri eklenerek güneş ışığı altında silika yüzeyine tutturulmuş Ag⁺ iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. Karışımlar dinlendirildikten sonra, süzölmüş, yıkanmış ve kurutulmuştur.

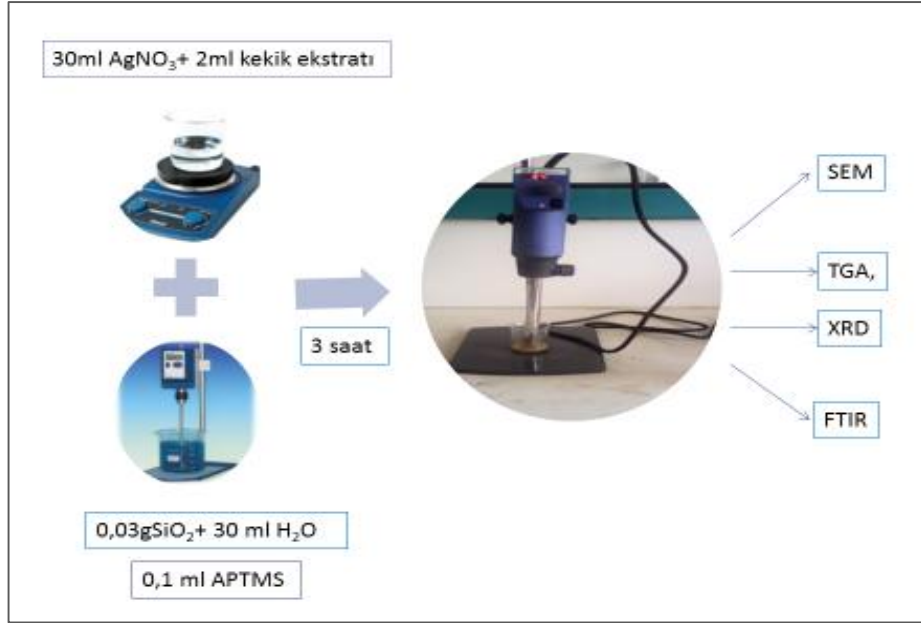


Şekil 4.7. Silikanın yüzeyine gümüş bezemenin şematik gösterimi (çözücü: etanol)

Optimizasyon çalışmalarından biri de silikanın modifikasyon işleminde farklı silan bileşiklerinin (APTMS, APTES, CPTMS ve MPTES) kullanılmasıdır. Silika partikülleri saf suda dispers edildikten sonra bu silan bileşikleriyle yüzeyi modifiye edilmiş ve Ag NP bağlanması için hazır hale getirilmiştir. Karışımlara 4,0 ml 0,01M AgNO₃ ve 1,5 ml bitki özütü eklenerek güneş ışığında karıştırılmıştır. Karışımlar dinlendirildikten sonra süzülüş, yıkanmış ve 80°C de etüvde kurutulmuştur.

4.5.2.2. Ago NP'nin silikaya bezenmesi

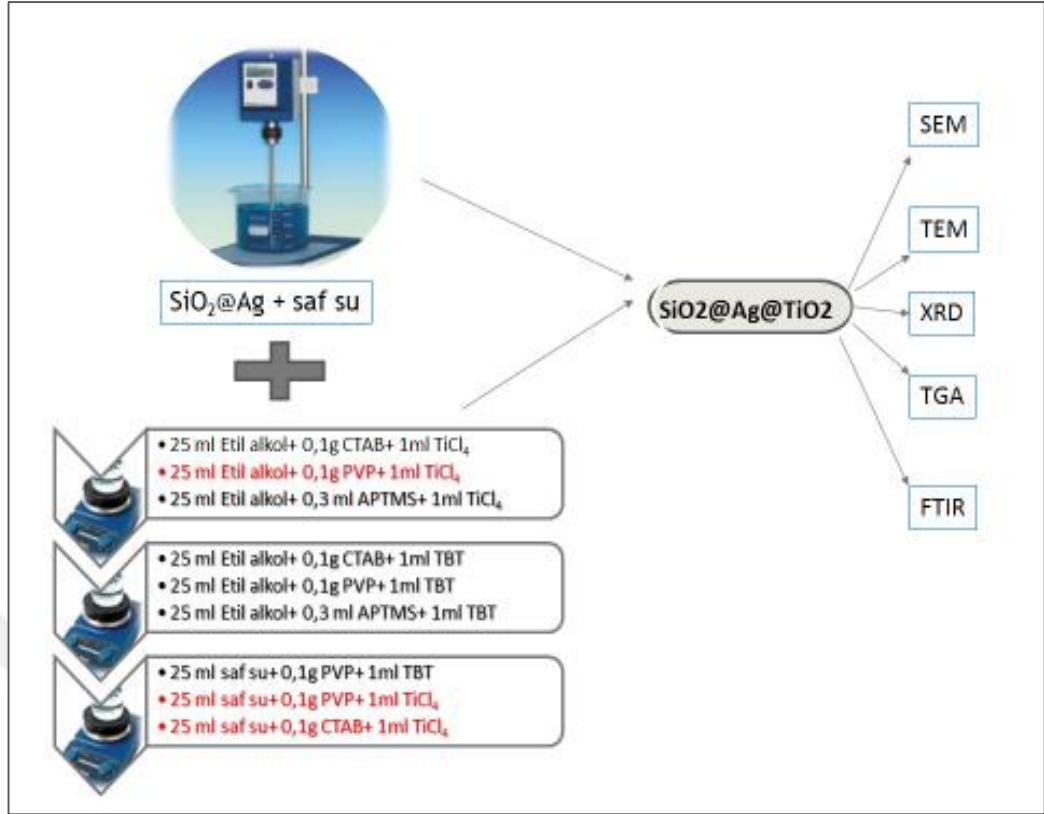
Elde edilen silika partikülleri suda dispers edildikten sonra APTMS eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Bitki özütü (kekik) ile indirgenmiş olan Ag NP'ler bu çözeltiye ilave edilerek Ag NP'lerin silika yüzeyine immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8.). Böylece su ortamında bitkisel özütler varlığında Ag⁰ bezeli silika partikülleri (SiO₂@Ag) sentezlenmiştir.



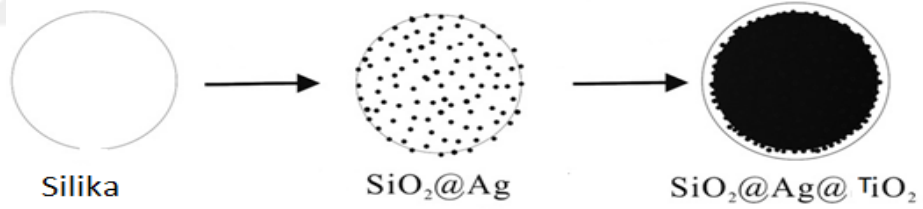
Şekil 4.8. Silikanın yüzeyine Ag NP bezemenin şematik gösterimi (çözücü saf su)

4.5.3. SiO₂@Ag partiküllerinin TiO₂ ile kaplanması

SiO₂@Ag partiküllerinin TiO₂ ile kaplanması iki farklı çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9.). Çözücü olarak su ve etanol, titanyum çıkış maddesi olarak da tetrabütil titanat (TBT), titanyum tetra klorür (TiCl₄), bağlayıcı olarak ise poli vinil pirolidon (PVP), Setil tri amonyum bromür (CTAB) ve 3-Amino propil tri metoksi silan (APTMS) kullanılmıştır. Suda ve etanol ortamında ayrı olarak dispers edilen SiO₂@Ag partikülleri içerisine çizelge 4.1.'de verilen TBT ve TiCl₄ varlığında hazırlanan çözeltiler eklenerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karıştırma sonrası partiküller dinlendirilmiş, süzölmüş, yıkanmış ve kurutulmuştur. Şekil 4.10.'da bu partikülleri oluşum süreci şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.9. SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin sentezinin şematik gösterimi (çözücü saf su)



Şekil 4.10. SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin sentezinin şematik gösterimi (çözücü saf su)

Çizelge 4.1. TiO₂ kabuk oluşumu için farklı çözücü ve kimyasallar ile hazırlanan çözeltiler

Çözücü (25 ml)	Bağlayıcı	TiO ₂ Çıkış Maddesi (1 ml)
Etil alkol	CTAB (0,1 g)	TiCl ₄
Etil alkol	PVP (0,1 g)	TiCl ₄
Etil alkol	APTMS (0,3 g)	TiCl ₄
Etil alkol	CTAB (0,1 g)	TBT
Etil alkol	PVP (0,1 g)	TBT
Etil alkol	APTMS (0,3 g)	TBT
Saf Su	PVP (0,1 g)	TBT
Saf Su	PVP (0,1 g)	TBT
Saf Su	CTAB (0,1 g)	TiCl ₄

4.6. Au NP ile Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde Au NP'lerin sentezi, silika yüzeyinin Au NP ile bezenmesi ve altın bezeli partiküllerin TiO₂ ile kaplanmasına ait çalışmalar yer almaktadır.

4.6.1. Bitki özütlerinin hazırlanması, biyosentez ile Au NP sentezi

Au NP eldesinde H₂AuCl₄ çözeltisinden yola çıkılarak çalışılmıştır. İndirgen olarak antioksidan özellik gösteren bitki özütleri hazırlanmıştır. Ayrıca zeytin karasuyunun da Au NP eldesine etkisi incelenmiştir.

Biyosentez ile Au ³⁺ iyonunun indirgenmesinde, hazırlanan bitki özütlerinden belirli bir miktar alınarak 0,001M lık H₂AuCl₄ çözeltisine eklenmiş ve güneş ışığında karıştırılmıştır. Ölçümler UV-Vis spektrofotometre de (UV-1601, Shimadzu) alınmıştır.

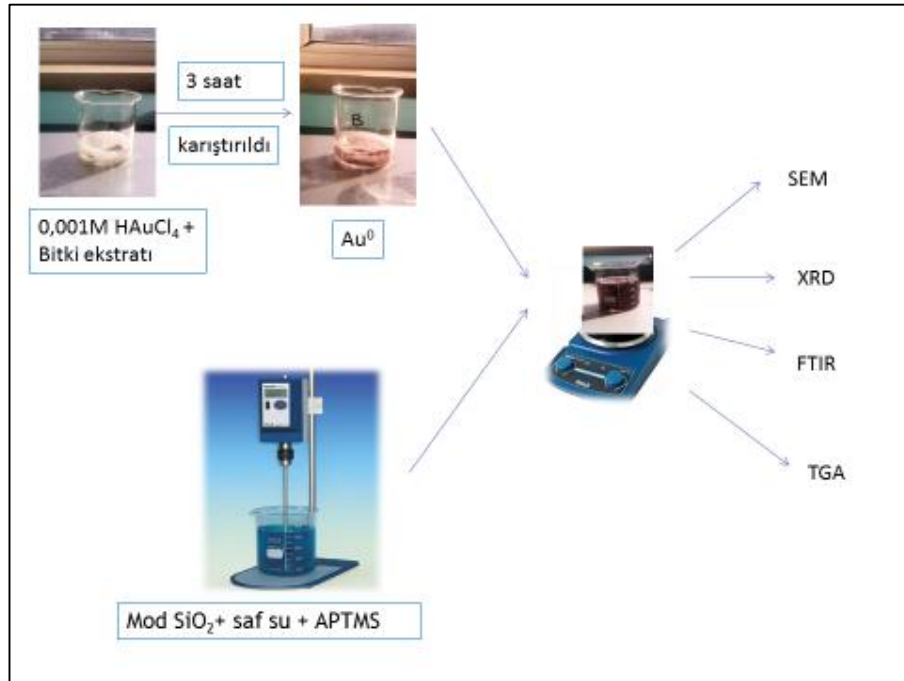
Optimizasyon aşamasında H₂AuCl₄ çözeltisinin derişimi, H₂AuCl₄/bitki özütü oranı ve tepkime süresi incelenmiştir.

Öncelikle H₂AuCl₄ çözeltisinin derişimi indirgemedeki etkisini belirlemek için 0.1, 0.01, 0.001 ve 0.0001 M'lık H₂AuCl₄ çözeltileri bu amaçla denenmiştir. Bu deneyler sonucunda 0.0001 M H₂AuCl₄ lık çözeltinin en uygun olduğu görülmüştür.

İkinci optimizasyon parametresi olarak HAuCl_4 /bitki özütü oranının etkisi incelenmiştir. Bitki özütünden 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 ve 4.0 ml alınarak 30 ml HAuCl_4 çözeltisiyle karışımı sonucu renk değişimi gözlenmiştir.

4.6.2. Silikanın Au NP ile bezenmesi ($\text{SiO}_2@\text{Au}$)

Sentez aşamasında iki yöntem belirlenmiştir. Birincisinde silika üzerine Au^{3+} iyonlarının bezenip indirgenmesi, ikincisinde ise Au NP'in silika üzerine bezenmesidir. Birinci yöntemde bezemenin gerçekleşmediği görülmüş ve bu nedenle ikinci olarak uygulanan yani Au NP'in silika üzerine bezenmesine ilişkin çalışmalar anlatılmış ve Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Bu aşamada öncelikle silikanın modifiyesi bir silan bileşiği ile yapılmıştır. Sentezlenmiş silika partiküllerinden alınarak saf suda 1 saat disperse edilmiş ve bir silan bileşiği ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu modifiye silikalar süzülüp yıkanmış ve kurutulmuştur. Böylece silika yüzeyi Au NP lerin bağlanması için hazır hale getirilmiştir. İkinci aşamada ise silika yüzeyine Au NP'lerin bezenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla hazırlanan modifiye silikalar ile bitki özütü ile indirgenmiş Au NP çözeltisi karıştırılmıştır. Karışım dinlendirildikten sonra süzülüp, yıkanmış ve 70°C de kurutulmuştur.

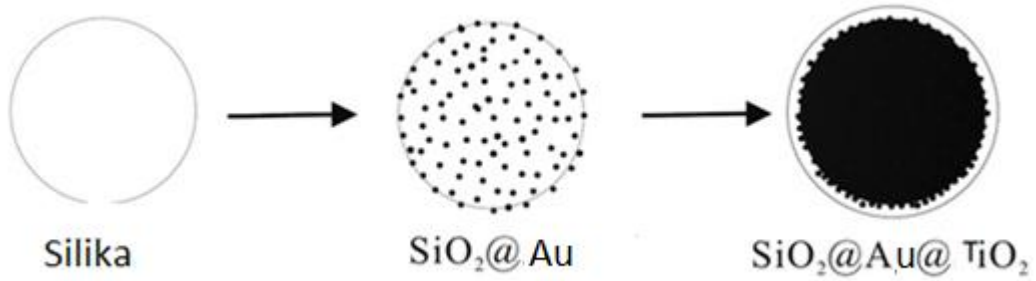


Şekil 4.11. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin sentezinin şematik gösterimi

Au NP'lerin silika yüzeyine bezeme işleminde farklı bitki özütleri (biberiye, kekik, zeytin karasuyu) ve silan bileşikleri (APTMS, APTES, CPTME, MPTES) kullanılarak en uygun olanları belirlenmiş ve deneysel çalışmalar bunlar üzerinden yürütülmüştür.

4.6.3. SiO₂@Au partiküllerinin TiO₂ ile kaplanması:

Bu bölümde SiO₂@Au partiküllerine fotokatalitik özellik kazandırmak için partikülün yüzeyinin TiO₂ ile kaplanması anlatılmıştır. Bir önceki bölümde hazırlanan SiO₂@Au partiküllerinden belirli miktar alınmış 30 ml saf suda dispers edilmiştir. Karışıma TiO₂ oluşumu için hazırlanan çözelti eklenerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karışım sonunda çözelti süzülüş, yıkanmış ve kurutulmuştur. TiO₂ için çıkış maddesi olarak TiCl₄ seçilmiştir. Su ve etanol ortamında yüzeye bağlayıcı olarak CTAB ve PVP bileşikler kullanılmıştır. Şekil 4.12.'de sentezlenen SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin oluşumu gösterilmektedir. Bu sentez çalışmaları oda sıcaklığı ve normal atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen partiküller antibakteriyel ve fotokatalitik denemeler için kullanılmak üzere karakterize edilmiştir.



Şekil 4.12. SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin şematik gösterimi

4.7. Antibakteriyel Çalışmalar

Daha önceki bölümlerde sentezleri anlatılan SiO₂, SiO₂@Ag, SiO₂@Ag@TiO₂, SiO₂@Au ve SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin bu bölümde antibakteriyel çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalara ait deneysel yöntem ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır.

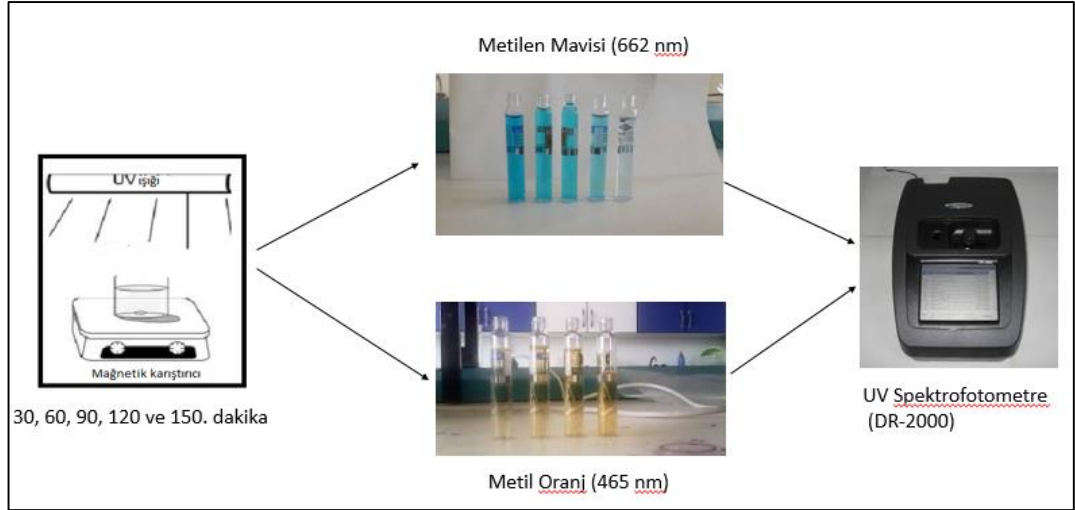
Bu çalışmada 5 adet mikroorganizma kullanılmış olup bunlar: *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, ve *Candida albicans* ATCC 10239'dur. Bakteri suşları Nutrient Broth'a, *Candida albicans* ise Sabouraud Dextrose Broth'a ekilmiştir. Bakteriler 30 ± 0.1 °C'de 18-24 saat inkübe edilmiş olup, *Candida albicans* ise 30 ± 0.1 °C'de 24-48 saat inkübe edilmiştir.

Bu partiküllerinin, mikroorganizmalar üzerindeki aktivitesinin belirlenmesi için agar kuyucuk difüzyon yöntemi kullanılmıştır (Collins, 1995). 0.5 McFarland standart bulanıklığına ulaşan mikroorganizmalar sıvı kültürlerden, steril petri kutularına mikropipet yardımıyla 500'er µl aktarılmıştır. Bakteriler, Müller Hinton Agar (Difco)'a, *C. albicans*'a ise Sabouraud Dextrose Agar (Difco)'dan yaklaşık 20'şer ml aktararak ve dökme plak yöntemiyle ekim yapılarak drigalski spatülü ile mikroorganizmalar petrideki besiyeri üzerine eşit olarak yayılmıştır. Sonrasında yukarıda adı geçen partiküller eşit miktarda vorteks yardımı ile karıştırılmış ve 20'şer µl olmak üzere kuyucuklara aktarılmıştır. *S. aureus*, *E. coli*, *B. subtilis* petrileri 37 ± 0.1 °C'de, *P. aeruginosa* petrisi 30 ± 0.1 °C'de 18-24 saat, *C. albicans* petrisi ise 30 ± 0.1 °C'de 24-48 saat inkübe edildi. İnkübasyon sonunda, besiyeri üzerinde, kuyucuklar çevresindeki inhibisyon zonlarının çapları mm olarak ölçülmüştür.

4.8. Fotokatalitik Çalışmalar

Bu bölümde daha önce sentezlenen ve karakterize edilen SiO_2 , $\text{SiO}_2@\text{Ag}$, $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2@\text{Au}$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküller için fotokatalitik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda organik bileşik olarak metilen mavisi (MM) ve metil oranj (MO) kullanılmıştır. Her bir partikül için ayrı ayrı yüzde giderimleri, korelasyon (R^2) ve degradasyon hız sabitleri (k) hesaplanmıştır.

Öncelikle 10 ppm lik MO ve MM çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 50 ml alınarak her birine yukarıda adı geçen partiküllerden 0.1 g konmuş ve ilk 30 dakika karanlık ortamda, partiküller ile organik moleküller arasındaki adsorpsiyon – desorpsiyon dengesinin kurulması için karıştırılmıştır (Dong vd., 2013). Daha sonra ise UV lamba altında (3x9 W) karıştırılmaya devam edilmiştir (Şekil 4.13.).



Şekil 4. 13. Fotokatalitik giderimin şematik gösterimi

Karıştırma sırasında 30, 60, 90, 120 ve 150 dakikada örnek alınarak UV-Vis spektrofotometre de (DR-2000) MO için 465 nm, MM için ise 662 nm dalga boyunda absorbans ölçümleri yapılmıştır. Alınan ölçümlerle her bir partiküle ait % giderimler aşağıdaki formülle (4.2) hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C - C_0}{C} \times 100 \quad (4.2)$$

C: Başlangıçtaki konsantrasyon

C₀: 30, 60, 90, 120, 150 dakika sonundaki konsantrasyon

Sentezlenen Partiküllerin yüzeyinde öncelikle adsorpsiyon gerçekleşmiş daha sonra ise fotodegradasyon oluşmuştur. Bu nedenle partiküllerin adsorpsiyon kapasiteleride aşağıdaki denkleme (4.3) göre hesaplanmıştır (Kadirova vd., 2014).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4.3)$$

Burada; q_e = Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)

C₀ = Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V = Kullanılan çözelti hacmi (L)

W = Kullanılan adsorbentin miktarı (g)

Fotokatalitik giderim için renklilik oluşturan karışımın her 30 dakika sonundaki konsantrasyonları hesaplanmıştır. $\ln C_0/C_t$ değerlerinin zamana karşı çizilen grafiklerinden her partikül için degradasyon sabiti (k) ve korelasyon sabiti (R^2) bulunmuştur. k sabiti, organik maddenin bozunma hızını gösterirken; R^2 korelasyon sabiti ise yalancı 1. mertebeden kinetik teoriye uygunluğu göstermektedir. Bunun için literatürde belirtilen aşağıdaki bağıntı (4.4) kullanılmıştır (Karaoğlu ve Uğurlu, 2010).

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{obs}t \quad (4.4)$$

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu

C_t : 30, 60, 90, 120, 150 dakika hesaplanan konsantrasyon

k_{obs} : gözlenen hız sabiti

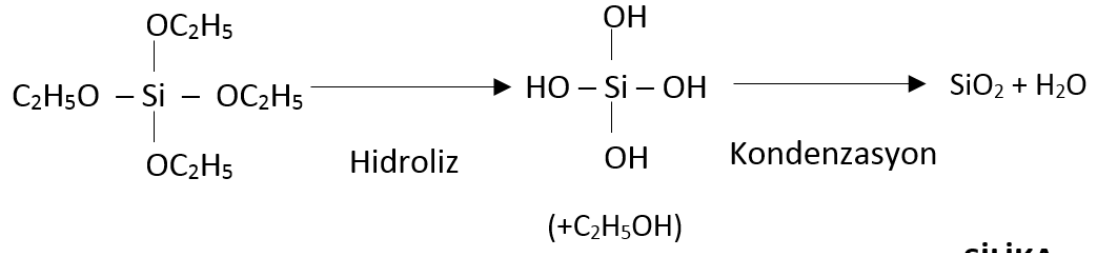
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada nano boyutta gümüş ve altın partikülleri ile mikro boyutta küresel SiO_2 , $\text{SiO}_2@\text{Ag}$, $\text{SiO}_2@\text{Au}$, $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partikülleri sentezlenmiştir. Tüm sentezler, normal laboratuvar koşullarında, oda sıcaklığında, yeşil kimya ilkelerine göre yürütülmüştür. Sentezlenen mikro partiküllerin yapılarının aydınlatılmasında ise ileri görüntüleme ve spektroskopik yöntemler (FTIR, XRD, SEM-EDS, TEM, TGA, UV-Vis) kullanılmıştır. Kolay, ekonomik ve laboratuvar şartlarında sentezlenen bu partiküllerin organik moleküller karşısındaki fotokatalitik davranışları ve mikro organizmalar karşısındaki antimikrobiyel özellikleri incelenmiş ve tartışılmıştır.

5.1. Silikanın Karakterizasyonu

Sol jel yöntemiyle silika kürecik sentezi hakkında bilinen en eski çalışma 1968 yılında Werner Stöber tarafından yapılmıştır. Stöber, bugün hala kendi adıyla bilinen bir yöntem geliştirerek, kontrollü olarak nano ve mikro boyutlarda üniform silika kürecikleri elde etmeyi mümkün kılmıştır. Tipik bir Stöber yöntemi, alkil silikatların hidrolizini ve sonrasında oluşan silisik asidin alkol çözeltisi içinde amonyak katalizörlüğünde kondensasyonunu kapsar. Stöber, yaptığı çalışmada $0.05\ \mu$ ile $2\ \mu$ boyutlarında üniform silika kürecikleri hazırlamıştır. (Stöber vd., 1968; Hoşgör, 2011). Kolloidal partiküllerin boyutları ve partiküllerdeki çapraz bağ yoğunluğu pH ile su ve çözücü miktarına bağlıdır. Genellikle; asit katalizörlüğünde oluşan jel doğrusal ya da az dallanmış silikat, baz katalizörlüğünde oluşan jel ise çok dallanmış üç boyutlu bir ağ yapısına sahiptir (Şekil 5.1.) (Türünç, 2007).

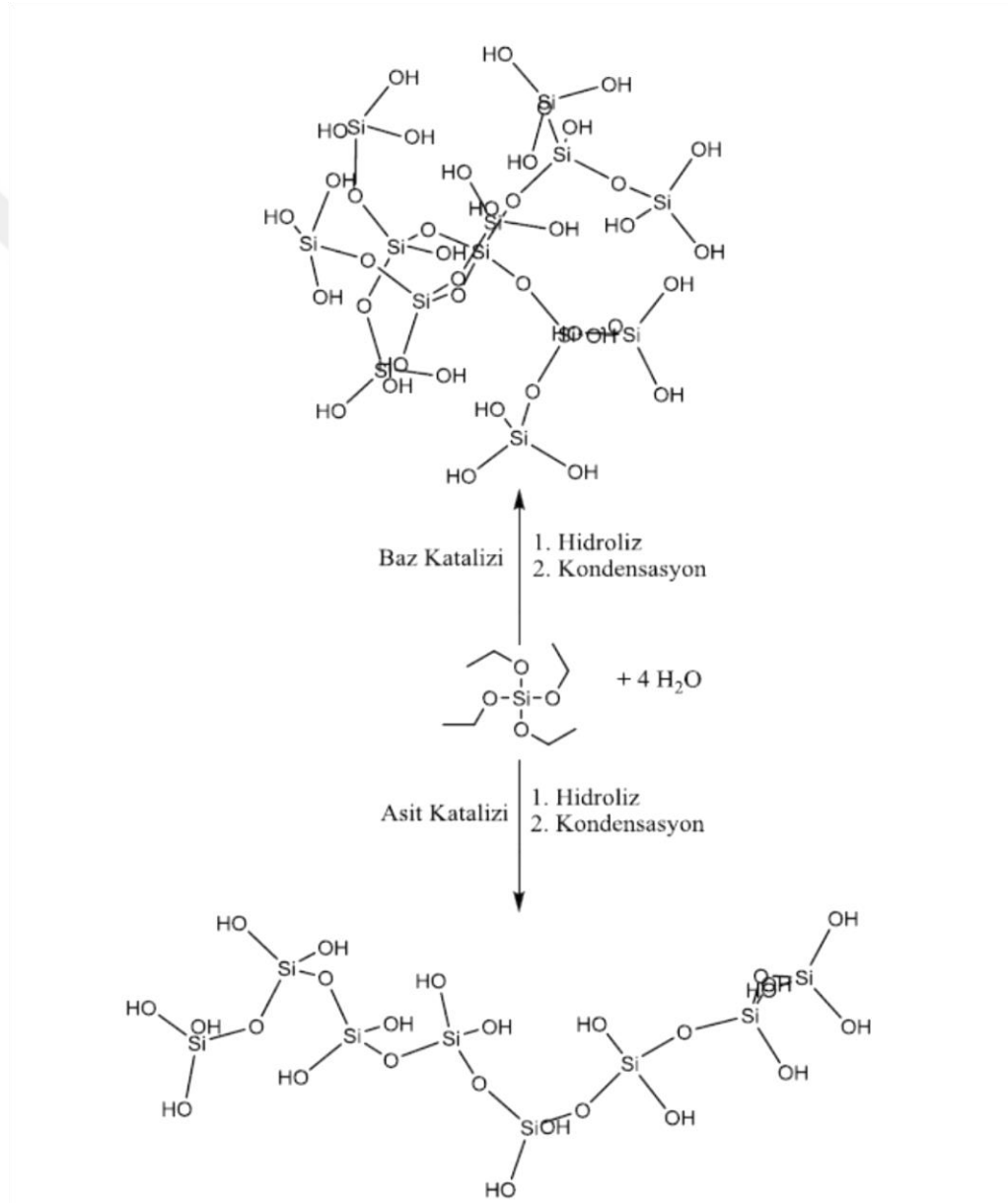
Bu çalışmada kullanılan silika partikülü TEOS' dan yola çıkılarak laboratuvarında, stöber metodu kullanılarak sentezlenmiş ve kimyasal tepkimesi Şekil 5.2.' de gösterilmiştir. Elde edilen silika partikülü FTIR, SEM, TEM, XRD, TGA analizleri ile karakterize edilmiştir.



TEOS

SİLİKA

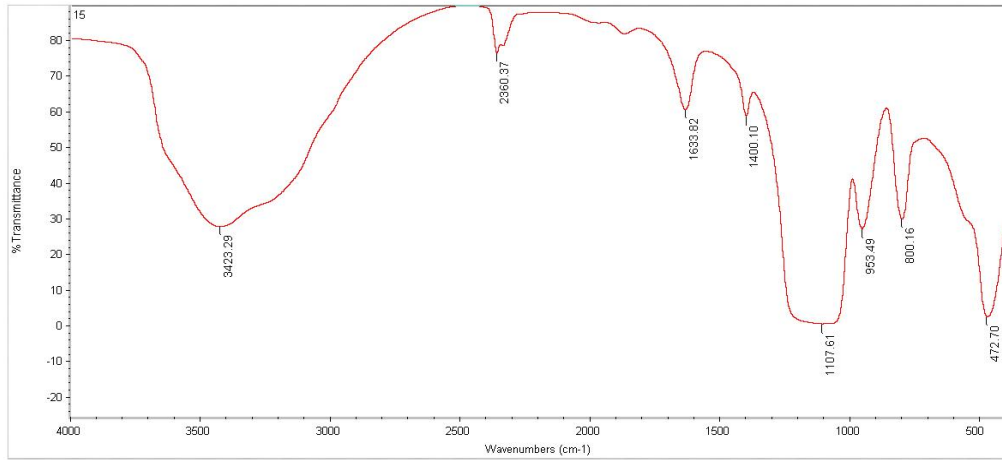
Şekil 5.1. Sol jel yöntemiyle sentezlenen silikanın şematik gösterimi



Şekil 5.2. TEOS' tan asit ya da baz katalizörlüğünde elde edilen silika jel yapıları (Türünç, 2007)

5.1.1. Silikanın FTIR analiz bulguları

Silikaya ait FTIR spektrumu Şekil 5.3.' de verilmiştir. 3423 cm^{-1} de gözlemlenen geniş pik, O-H grubuna ait gerilme titreşimleri olup, silikanın yüzeyinde bulunan üç farklı (geminal, visinal ve izole edilmiş) silanol grubunun birbirine yaklaşmış olan -OH gruplarının kuvvetli H bağları oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Tetrahedral formda bulunan SiO_4 ' e ait Si-O-Si gerilme titreşimleri 1108 cm^{-1} ' de, Si-H bağlarına ait gerilme titreşimleri ise 1400 cm^{-1} ' de ortaya çıkmıştır. Ayrıca silikaya adsorbe olmuş H_2O moleküllerine ait gerilme titreşimleri 1635 cm^{-1} 'de (Musić vd., 2010) görülmüştür. Silikaya ait karakteristik piklerden biri olan Si-O-Si asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve eğilme titreşimlerine ait pikler sırasıyla 953 cm^{-1} , 800 cm^{-1} ve 473 cm^{-1} spektrumunda gözlenmiştir. Silikanın FT-IR spektrumunda görülen gerilme ve eğilme titreşim bandları literatürdeki değerler ile mukayese edilmiş ve sonuçların literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (Jal vd., 2004; Vinogradova vd., 2006; Hsieh vd., 2010; Torun, 2013).

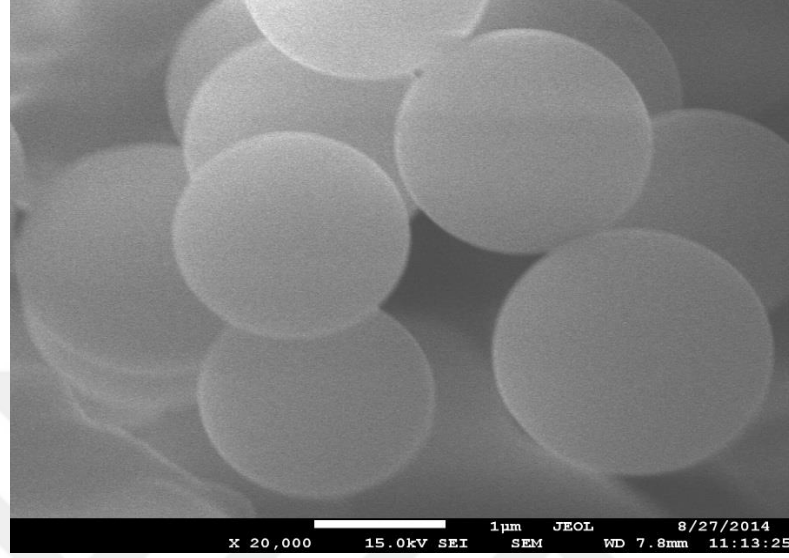


Şekil 5.3.Silikanın FTIR analizi

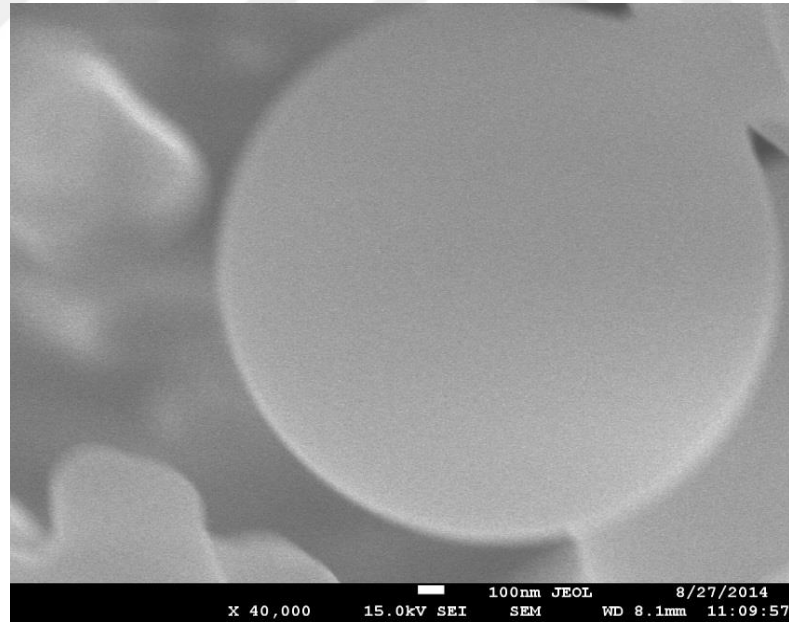
5.1.2. Silikanın SEM bulguları

Bu çalışmada üretilen silika partikülleri laboratuvar koşullarında ve oda sıcaklığında sentezlenmiştir. Silikanın morfolojisi SEM analizi ile belirlenmiştir. Silika partiküllerinin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.4.-5.5.) amorf, monodispers ve küresel yapıda olduğu görülmüştür. Partiküllerin pürüzsüz, düzgün, küresel

formda ve ortalama çapının 0,15-0,4 µm boyutta olduğu tespit edilmiştir. Partiküller mikro boyutlarda olup, genel olarak eř boyutlu bir dağılım göstermektedir. Silikanın partikül büyüklüğünü, sentezde kullanılan TEOS ve NH₃ miktarının ve sıcaklığın etkilediği literatürde belirtilmektedir (Park vd., 2002; Jankiewicz vd., 2012).



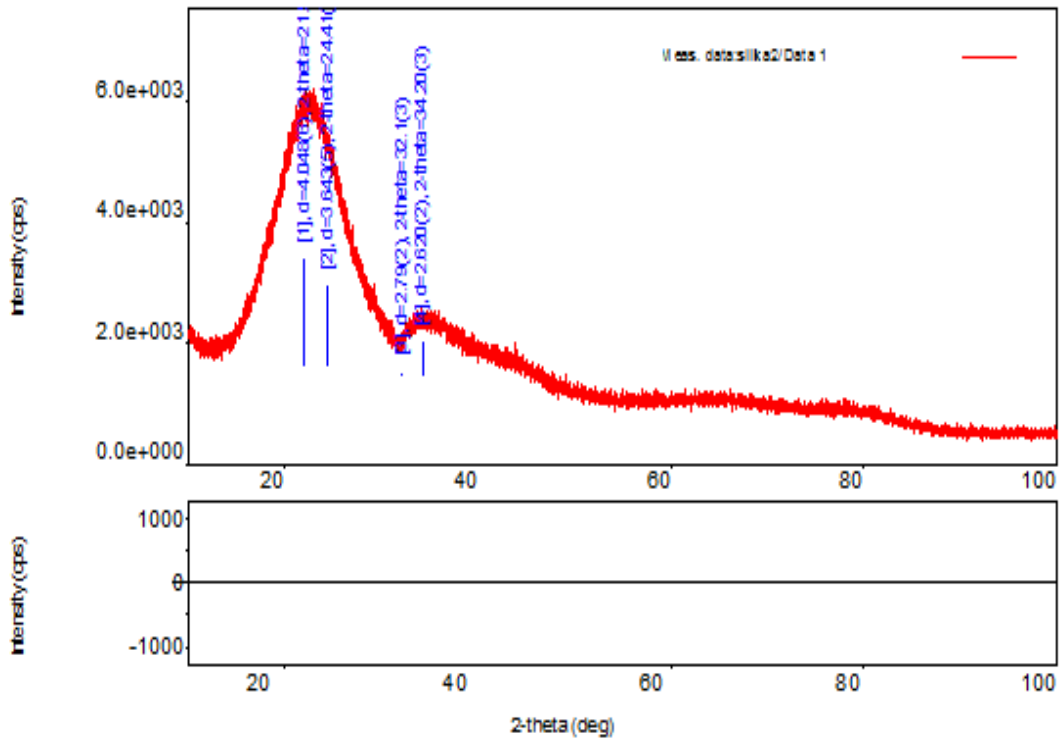
şekil 5.4. Silikanın SEM görüntüsü



şekil 5.5. Silikanın SEM görüntüsü

5.1.3. Silikanın XRD analiz bulguları

Bu çalışmadaki normal oda koşullarında sentezlenen silika partiküllerine ait XRD spektrumu Şekil 5.6.'da gösterilmiştir. Spektrumda silikaya ait pik 22° de yayvan ve geniş bir pik olarak görülmektedir. Bu da elde edilen silika partikülünün amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Amorf katılar, kristal katılar gibi XRD' de karakteristik bir spektrum vermezler. Daha yayvan ve geniş bir pik verirler (Music vd., 2011). Silikanın destek katısı olarak kullanıldığı çalışmalarda yapılan XRD analizleri sonucunda silikaya ait pik $2\theta=20^\circ$ de gözlenirken bu çalışmada 22° görülmüştür. Bu pikin 22° de görülmesinin nedeninin silikanın sentezi sırasındaki ortam koşulları (sıcaklık vs) ile kullanılan kimyasalların miktarına bağlı olduğu (su, TEOS) düşünülmektedir. Silikanın aminosilanlar ile modifikasyonu sonucu pikin daha da yayıldığı literatürde belirtilmiştir (Fu vd., 2004; Martinez vd., 2006).

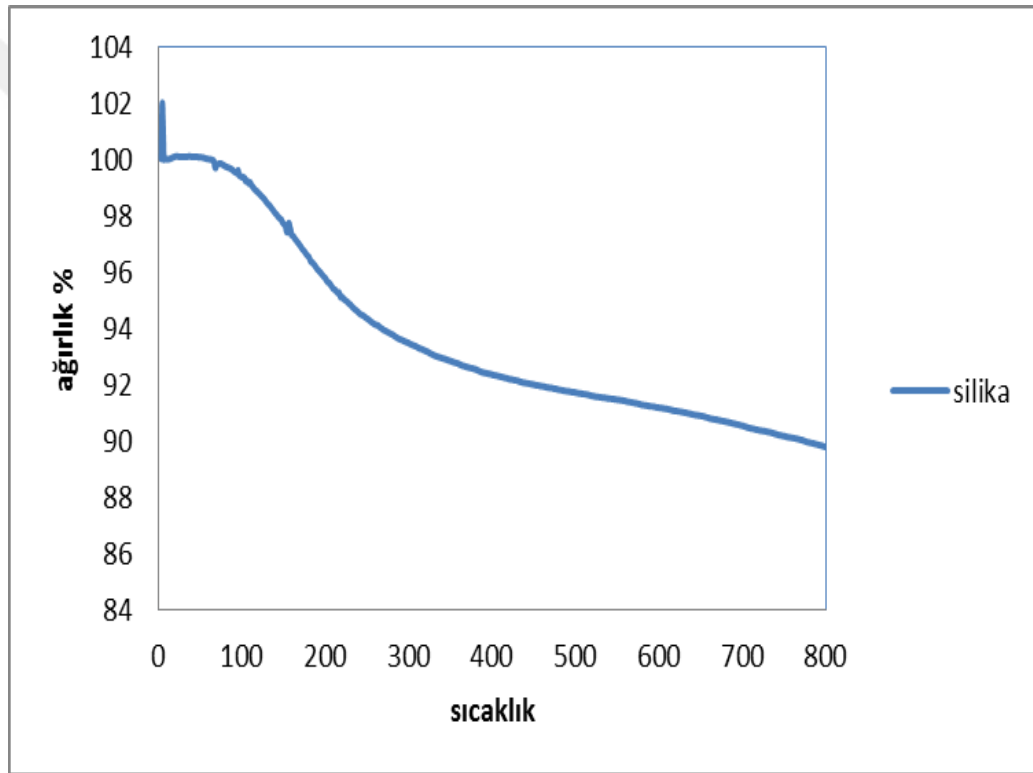


Şekil 5.6. Silikanın XRD spektrumu

5.1.4. Silikanın TGA analiz bulguları

Sentezlenen partiküllerin TGA analizleri 30⁰C den başlayarak 800⁰C kadar dakikada 20⁰C artacak şekilde ayarlanmış ve kütle kayıpları ile sentezlenen yapılar arasındaki korelasyonlar tartışılmıştır. Yapılarıyla ilgili olarak benzer yapılı bileşiklerin termal davranışlarının da benzer olduğu görülmektedir.

Şekil 5.7.' de silikaya ait TGA eğrisinde ilk bozunma 100-200⁰C arasında olup %8 lik bir kayıp gözlenmiştir. Bu kaybın silikanın yüzeyinde tutulmuş su moleküllerinden (nem) kaynaklandığı düşünülmektedir (Yong vd., 2014). Bu TGA eğrisi referans alınarak bundan sonra üretilen partiküllerdeki değişiklikler değerlendirilecektir.



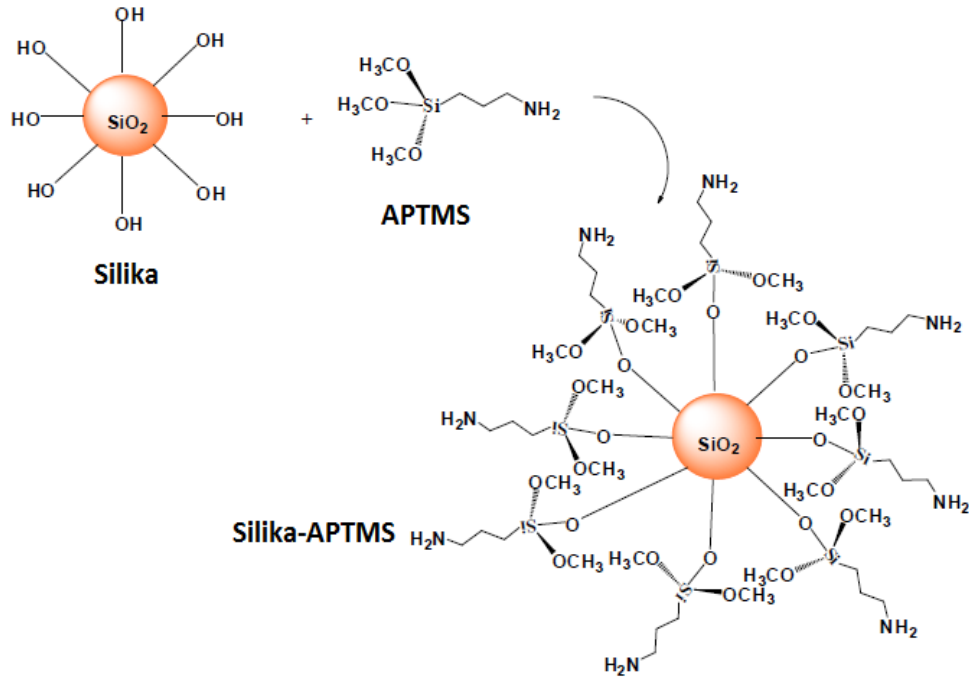
Şekil 5.7. Silikanın TGA eğrisi

5.2. Silikanın Modifikasyonuna Ait Bulgular

Metallerin silika partiküllerine afinitesi oldukça düşüktür. Metal kaplı silika kompozit partikülleri sentezlemek için en önemli yaklaşımlardan biri, silika partiküllerinin yüzeyinin organik bileşiklerle modifikasyonudur. Tiyol, amin, vinil ve diğer birçok

organik grupları içeren bir organosilan bileşiği silika kürelerine immobilize edilebilir. Yüzey modifikasyonu çeşitli malzemelerin başarılı şekilde yüzeyde tutturulmasını sağlar. Fonksiyonel silan grupları alkoksi, kloro grupları yanında, epoksi, akril, vinil ve merkapt, gibi grupları da içerebilir. Silan bileşikleri uç grup olarak klor içerdikleri gibi amin ve tiyol grupları da içerebilir.

Modifikasyon, yüzeyin adsorbsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Silika yüzeyinin organo fonksiyonlaştırılmasında modifiye ajanı olarak organik bir grup kullanılmaktadır. Silikanın yüzey modifikasyonu, kullanılan silan maddeleri ile yüzeydeki hidroksil grubunun reaksiyonu ile gerçekleşir. Bu silanlama maddeleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir. Bu nedenle bu çalışmada modifiye ajanı olarak 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) kullanılmıştır (Şekil 5.8.).



Şekil 5.8. Silikanın 3-aminopropiltrimetoksisilan ile modifikasyonunun şematik gösterimi

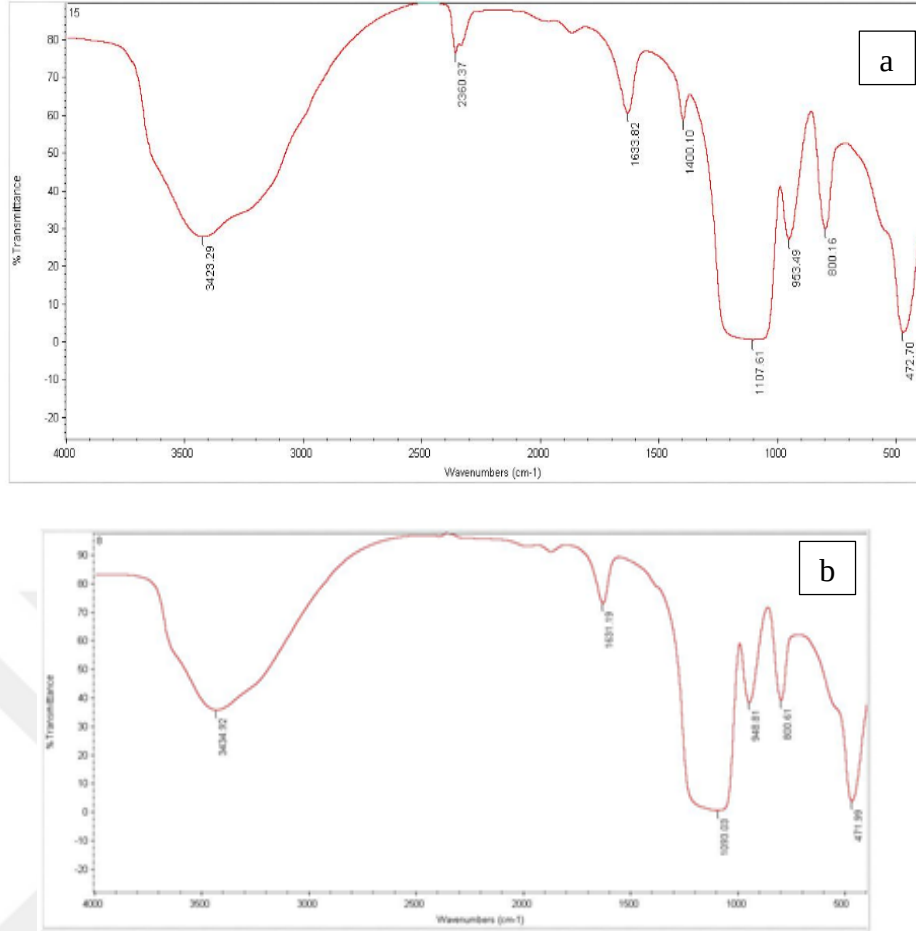
Modifikasyon işlemi için iki yöntem kullanılmıştır. Silikanın modifiye işlemi gerçekleştirilmeden önce literatürdeki gibi önce HCl (Soliman vd., 2001) ve toluen ile aktifleştirme işlemi yapılmıştır (Jankiewicz vd., 2012). Aktifleştirme işlemi silika yüzeyine amino silanların düzgün bir şekilde kaplanmasını sağladığı gibi karmaşık organik gruplar içinde silikanın reaksiyona girmesini de kolaylaştırmaktadır (An vd.,

2007). Bu çalışmada modifiye işlemi hem silikanın aktifleştirilmesi öncesi hem de sonrasında gerçekleştirilmiştir. Modifiye işleminde APTMS kullanılmış ve elde edilen partiküllerin FTIR, SEM ve TGA analiz bulguları aşağıda tartışılmıştır.

5.2.1. Modifiye silikanın FTIR analiz bulguları

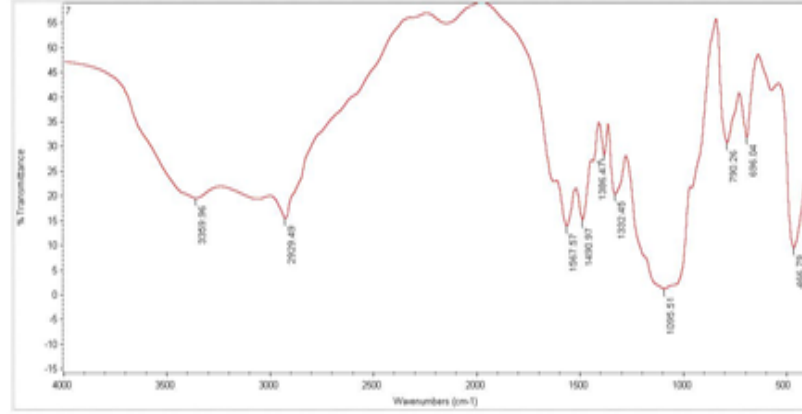
Silikanın modifikasyonundan önce HCl ve toluen ile aktifleştirilme işlemleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen yapıların FTIR spektrumları Şekil 5.9. ve Şekil 5. 10.’ de incelenmiştir.

HCl ile aktifleştirilme işleminden önceki ve sonraki silikanın FTIR spektrumları Şekil 5.9.’ da karşılaştırılmıştır. Aktifleştirilmemiş silikada 3423 cm^{-1} ’ de gözlenen -OH gerilme piklerinin $\sim 3434\text{ cm}^{-1}$ ’ e kaydığı görülmüştür, 1635 cm^{-1} ’ de ortaya çıkan H–O–H asimetrik titreşimlere ait pikin HCl ile aktifleştirilme işlemi sonrası 1600 cm^{-1} ’ e kaydığı görülmektedir. Bunun yanında 1400 cm^{-1} ’ de silikanın adsorbe olmuş su molekülleri ile etkileşiminden açığa çıkan Si-H bağlarına ait gerilme titreşimleri HCl ile aktivasyon sonrası Si-H bağlarının kırılmasından dolayı kaybolmuştur. Si-O-Si gerilme titreşimlerine ait pikler ise her iki spektrumda da 1108 cm^{-1} ’ de gözlenmektedir (Yong vd., 2014).



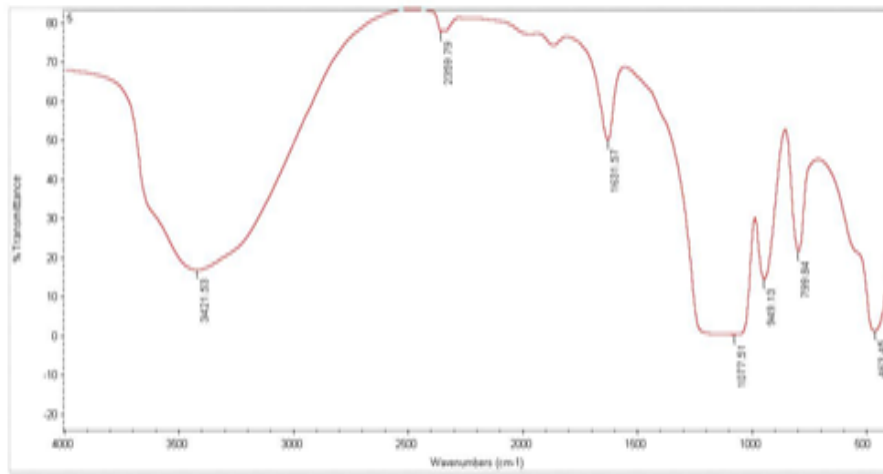
Şekil 5.9. (a) Silika (b) HCl ile aktive edilmiş silikanın FTIR spektrumu

Toluen ile aktifleştirilmiş silikaya ait FTIR spektrumu (Şekil 5.10) ile saf silika spektrumu (Şekil 5.9. a) karşılaştırılarak bulgular burada tartışılmıştır. Silikada 953, 800 ve 473 cm⁻¹ Si-O-Si ve Si-OH asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve eğilme pikleri, tolüen ile aktifleştirilmiş silikada 790, 696, 460 cm⁻¹ ye, 1108 cm⁻¹ deki silikaya ait pik 1096 cm⁻¹ kaymıştır. Bu toluenin, silikanın yüzeyinde aminosilanların kaplanması için gerekli ortamın hazırlandığını göstermektedir. Şekil 5.10.'da toluen ile aktifleştirilmiş silika spektrumunda 1332 ve 1386 cm⁻¹'de simetrik ve asimetrik C-H (CH₃) eğilme pikleri görülmektedir. Silikada 1400 cm⁻¹ deki Si-H piklerinin kırılması nedeniyle buradaki pik kaybolmuştur. Silikanın yüzeyinde toluen ile silikanın -OH bağları arasındaki kovalent bağ nedeniyle 1491 cm⁻¹ C=C çift bağ gerilmesi, 2930 cm⁻¹ de C-H gerilme pikleri ortaya çıkmıştır. Aktifleştirilmemiş silika da 3423 cm⁻¹ olan O-H gerilmesi 3360 cm⁻¹ ye kaydığı görülmüştür.



Şekil 5.10. Toluen ile aktive edilen silikanın FTIR spektrumu

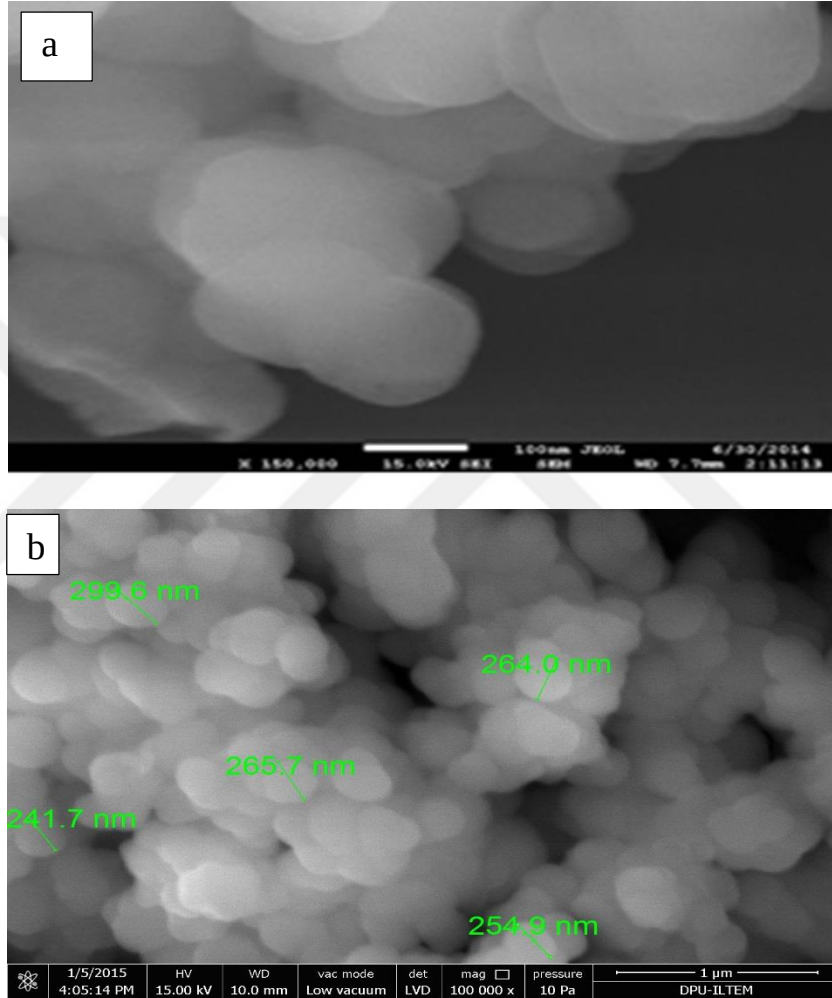
Aminosilan ile modifiye edilmiş silikanın FTIR spektrumu Şekil 5.11.'de gösterilmiştir. Bu spektrumda 3422 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimleri, 2360 cm^{-1} de N-H gerilme titreşimi, 1634 cm^{-1} de silikaya adsorbe olmuş H_2O moleküllerine ait gerilme titreşimleri görülmekte olup, silikadaki gerilme titreşimleriyle benzerlik göstermektedir. Silikanın spektrumu (Şekil 5.9. a)' da 1400 cm^{-1} görülen Si-H bağları APTMS ile modifikasyon sonucu kaybolmuştur. $953, 800$ ve 473 cm^{-1} de görülen Si-O-Si ve Si-OH asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve eğilme pikleri ise modifiye silikada $949, 800, 463\text{ cm}^{-1}$ ye kaymıştır. Ayrıca 1108 cm^{-1} deki Si-O-Si piki ise APTMS ile modifikasyon sonucu 1096 cm^{-1} kaymıştır. Buradaki sağa doğru band kaymaları silikanın bir organosilan bileşiği olan APTMS ile modifikasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir (Kandpal vd., 2007).



Şekil 5.11. Aminosilan ile modifiye edilmiş silikanın FTIR spektrumu

5.2.2. Modifiye silikanın SEM görüntüleme bulguları

Modifiye edilmiş silikanın SEM görüntüleri Şekil 5.12. (a-b)' de verilmiştir. Bu görüntülerden modifiye silika partiküllerinin pürüzsüz, düzgün ve küresel formda olduğu fakat dağınık ve ince bir tabakayla kaplanmış olduğu görülmektedir. Bu da silika partiküllerinin yüzeyindeki modifikasyon işleminin gerçekleştiğini morfolojik olarak doğrulamaktadır.

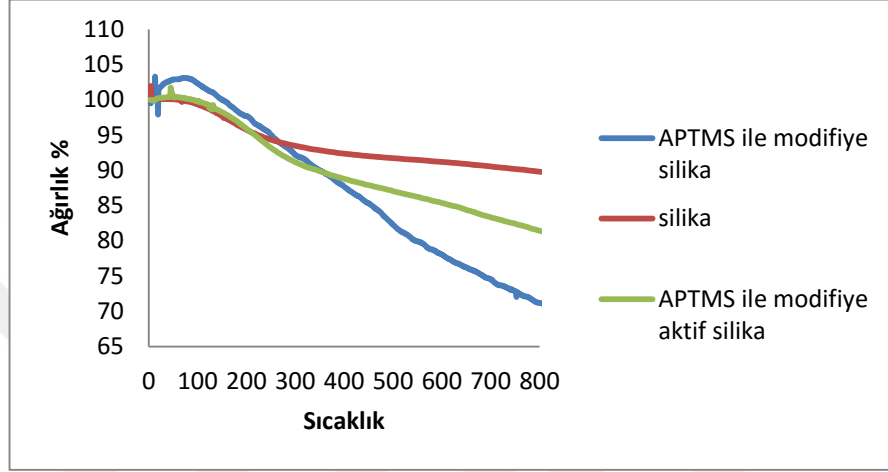


Şekil 5.12. Modifiye edilmiş silikanın SEM görüntüleri (a), (b)

5.2.3. Modifiye silikanın TGA analiz bulguları

APTMS ile modifiye edilen silika ve aktif silikanın TGA analizleri yapılmış ve saf silikanın TGA'sı ile karşılaştırılmıştır ve değerlendirilmiştir.

Şekil 5.13.'deki TGA eğrileri incelendiğinde, APTMS ile modifiye edilmiş aktif silika için % 15'lik bir kütle kaybı, APTMS ile modifiye edilmiş silika için ise % 30'luk bir kütle kaybı gözlenmektedir. Saf silikaya ait kütle kaybının %8 olduğu düşünüldüğünde, bu farkların organik maddenin bozunmasından kaynaklandığını hatıra getirmektedir. Bu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla uyumluluk göstermektedir (Yong vd., 2014). Bu aşamadan sonraki çalışmalarda APTMS ile modifiye edilmiş silika ile çalışılmış elde edilen bulgular karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.



Şekil 5.13. Silika, APTMS ile modifiye olmuş silika ve aktif silikanın TGA eğrileri

5.3. Ag NP ile Yapılan Çalışmaların Bulguları

Bu bölümde gümüşün (Ag^+) biyosentez ile indirgenmesi, silikaya gümüş bezenmesi ve gümüş bezeli silikanın TiO_2 ile kaplanmasına ait veriler yer almış literatür ışığında tartışılmıştır.

5.3.1. Gümüş nanopartiküller (Ag NP)

Metal nanopartiküller, katalitik ve antimikrobiyal aktiviteleri, optik, elektronik ve magnetik özelliklerinden dolayı kapsamlı olarak çalışılmaktadır. Metal nanopartiküller arasında Ag NP'in inhibitör ve antibakteriyal etkilere sahip oldukları bilinmektedir (Cho vd., 2005). İnert ve güçlü antimikrobiyal etkisi nano gümüşü gıda işleme ve medikal ekipman endüstrisinde cazip bir seçenek haline getirmiştir. Nano

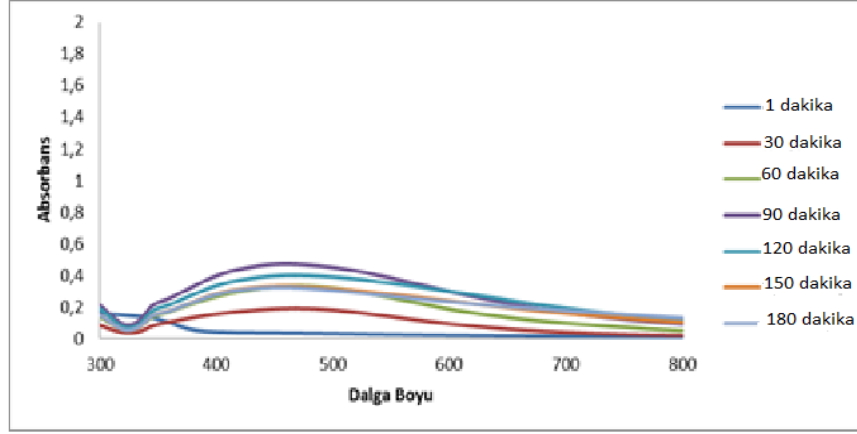
gümüşün medikal plastik malzemelerde ve gıda işlemede antimikrobiyal kullanımının iki ana nedeni vardır. Bunlardan biri, bakterilerin ve mantarların nesnenin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini durdurmak, diğeri ise infeksiyon kaynağı olabilecek zararlı bakterilerin gelişimini önlemektir (Simpson, 2003).

Bu çalışmada gümüş nanopartiküller biyosentez yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Biyosentez için bitkilerin özütleri hazırlanmış gümüş iyonu üzerindeki indirgeme etkilerine bakılmıştır. UV-Vis, FTIR ve SEM analiz bulguları tartışılmış biberiye, kekik, anason ve rezenenin indirgemedede etkili olduğu görülmüştür.

5.3.1.1. Gümüş nanopartiküllerin UV-Vis analiz bulguları

Gümüş nanopartiküllerin (Ag NP) UV-Vis analiz bulguları biyosentez yöntemiyle elde edilen metalik gümüşün varlığını doğrulamaktadır. Sentezlenen metal nanopartiküller yüzey plazmon rezonans (SPR) kullanılarak optimum sentez koşulları belirlenmiş ve belirli sürelerde (1.dakika, 30. dakika, 1 saat, 1.5 saat, 2 saat, 2.5 saat ve 3 saat) UV-vis spektroskopisi ile izlenmiştir. Bu analiz bulgularından gümüşün indirgenmesinde en etken bitki türünün biberiye (*Rosmarinus officinalis*), kekik (*Thymus vulgaris*) ve rezene (*Foeniculum vulgare*) olduğu gözlenmiştir.

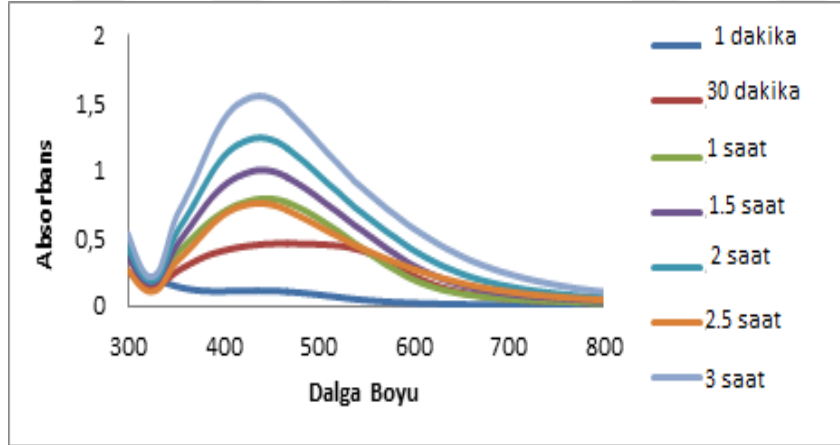
UV-Vis spektrofotometrede Ag NP'i 450 nm'de maksimum absorbans piki vermektedir. Ön denemelerde kullanılan bitki özütlerinde oluşan Ag NP'in UV-Vis spektrumları Şekil 5.14.-5.15.-5.17.'de verilmiş olup absorbans değerlerinin 450 nm'de yükseliyor olması Ag NP'in oluştuğunu göstermektedir. Şekil 5.16.'da ise 450 nm'de yüksek bir absorbans piki görünmemesi dereotu (*Anethum graveolens*) ile yapılan indirgemedede Ag NP'in oluşmadığını göstermektedir.



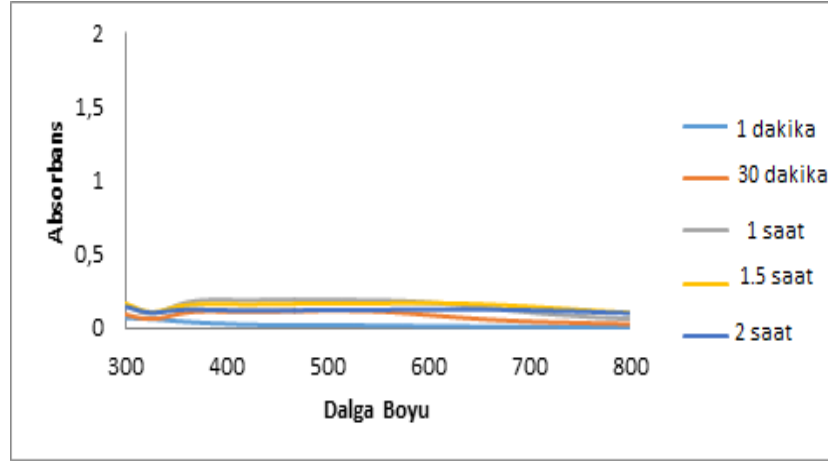
Şekil 5.14. Kereviz özütüyle indirgenmiş Ag NP'e ait UV-Vis spektrumu

Yapılan bu ön denemelerden olumlu sonuç veren biberiye, kekik, rezene ve anasonun optimizasyonları yapılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda optimizasyonda indirgeme de olumlu sonuç veren kekik ve rezene kullanılmıştır. Optimizasyon aşamasında aşağıdaki parametreler incelenmiştir;

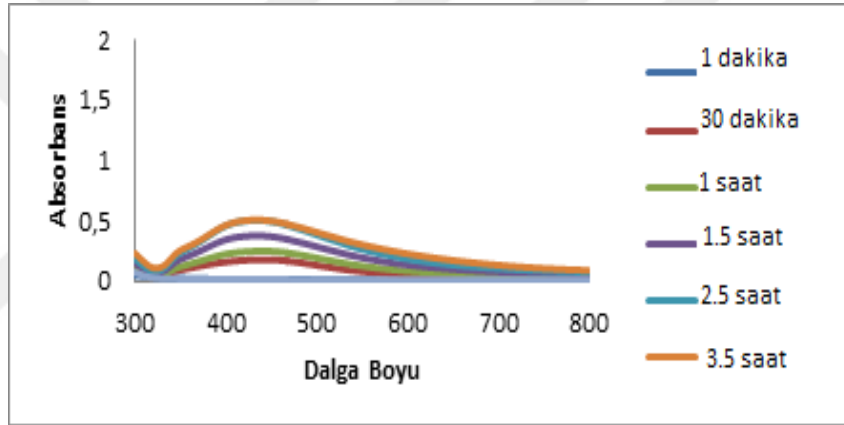
1. AgNO_3 derişimi
2. AgNO_3 /bitki özütü oranı
3. Bitki miktarı
4. pH



Şekil 5.15. Anason özütüyle indirgenmiş Ag NP'e ait UV-Vis spektrumu

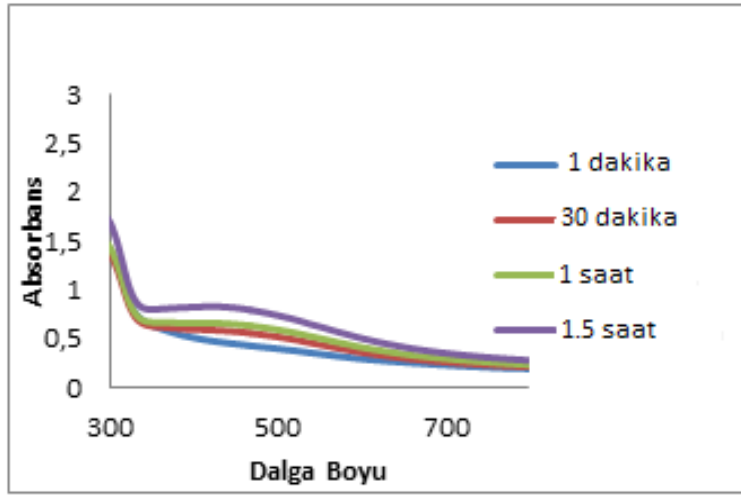


Şekil 5.16. Dereotu özütüyle indirgenmiş Ag NP'e ait UV-Vis spektrumu



Şekil 5.17. Rezene özütüyle indirgenmiş Ag NP'e ait UV-Vis spektrumu

0.01 M ve 0.1 M AgNO_3 derişimi 1. parametre olarak incelenmiştir. Her iki derişimde AgNO_3 çözeltisi hazırlanıp rezene ile indirgenmiş ve UV-Vis spektrofotometre de ölçümler alınmıştır (Şekil 5.18.-5.19.). Şekil 5.19.' de 0.01 M AgNO_3 derişimi ile yapılan indirgemenin daha başarılı olduğu görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Ag NP eldesi için kullanılan AgNO_3 derişimi 0.01 M olarak belirlenmiştir.



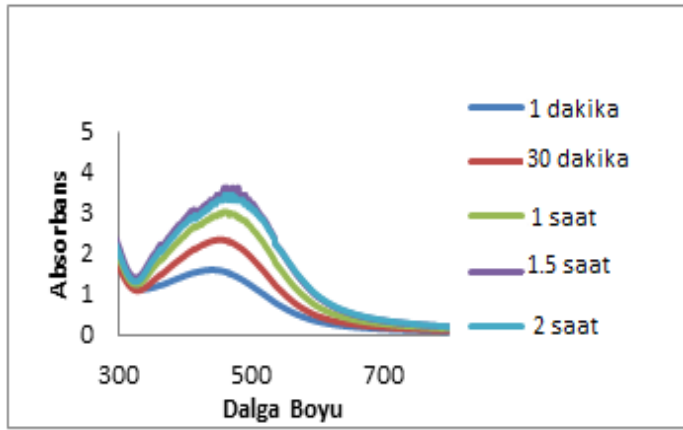
Rezene 1dk



1.5saat Rezene

Şekil 5.18. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.1 M AgNO₃, 4 g 2 ml bitki özütü)

Rezene ve



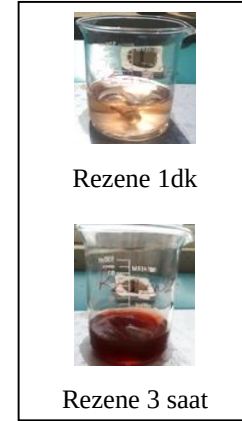
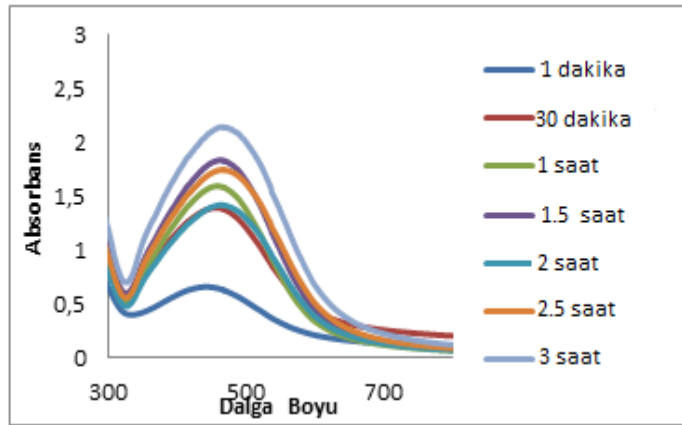
Rezene 1 dk



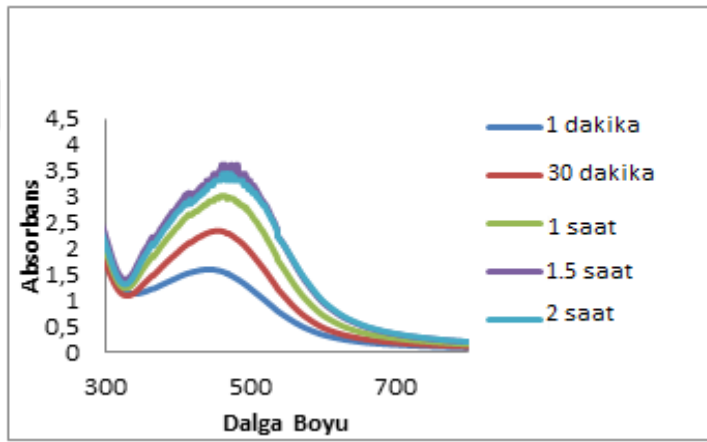
Rezene 1.5 saat

Şekil 5.19. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO₃, 4 g Rezene ve 2 ml bitki özütü)

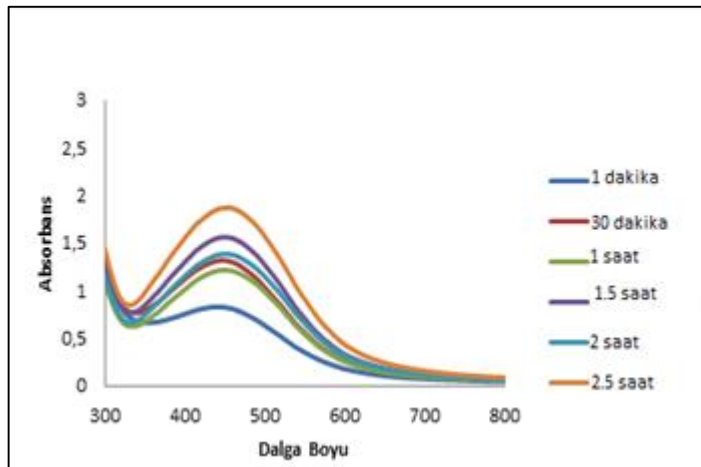
2. parametre olarak bitki özütü için kullanılacak bitki miktarı belirlenmiştir. İndirgemedede kullanılacak bitki miktarları 2, 4, 6 ve 8 gram olarak seçilip özütleri hazırlanmış ve 0.01 M AgNO₃ için uygulanmıştır. Analizleri UV-Vis spektrofotometre ile yapılmıştır. Seçilen tüm miktarlar için indirgemenin gerçekleştiği şekil 5.20.-5.23.' te görülmektedir. Çalışmada kullanılan bitki miktarı, en az kullanılarak indirgemenin başarıyla gerçekleştiği 2 gram olarak belirlenmiş ve Şekil 5.20.' de gösterilmiştir.



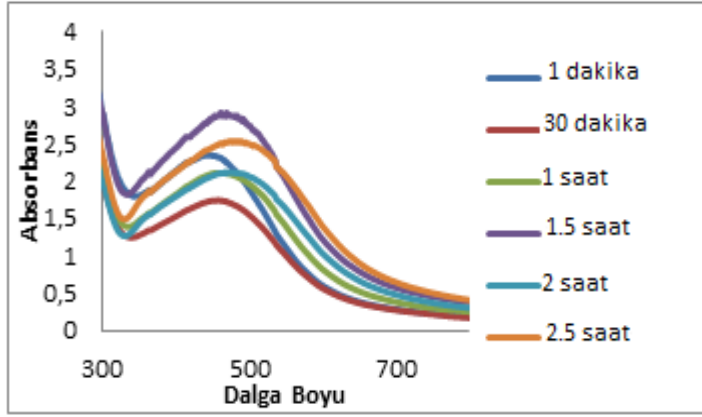
Şekil 5.20. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO₃, 2 g Rezene ve 2 ml bitki özütü)



Şekil 5.21. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO₃, 4 g Rezene ve 2 ml bitki özütü)

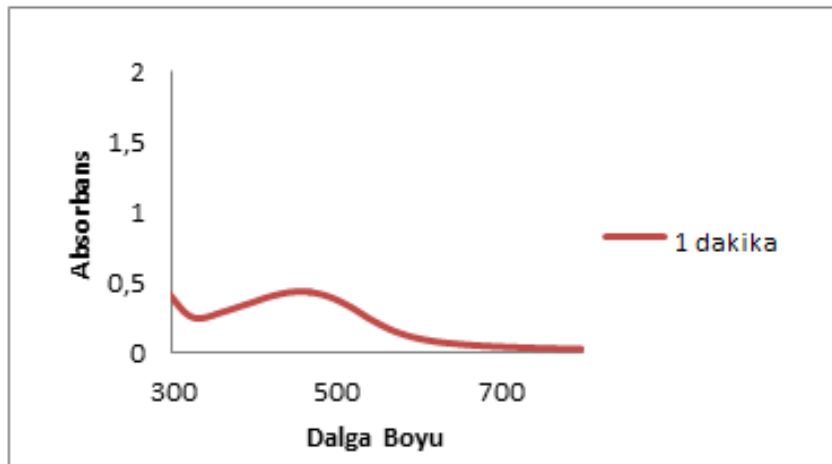


Şekil 5.22. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO₃, 6 g Rezene ve 2 ml bitki özütü)

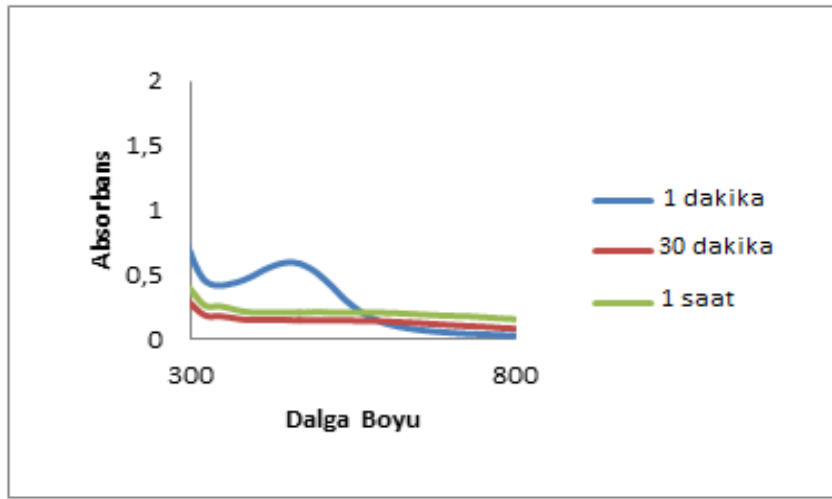


Şekil 5.23. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO_3 , 8 g Rezene ve 2 ml bitki özütü)

AgNO_3 /bitki özütü oranı 3. parametre olarak ele alınmıştır. Bitki özütü 0.5, 1, 1.5 ve 2 ml alınarak AgNO_3 ün indirgenmesine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.24.'de 1. dakikada alınan spektrumda absorbans değeri düşük çıkmış ve 30. dakikada ise indirgemenin bir göstergesi olan renk değişiminde bir farklılık gözlenmediği için ikinci ölçüm alınmamıştır. Şekil 5.25. ve 5.26. incelendiğinde bitki özütünden 1 ml alınarak hazırlanan çözelti ile ilk dakikada 450 nm de absorbans piki gözlenmesine rağmen 30. dakikada ve 1 saat sonraki ölçümlerde bu değer düşmüştür. Şekil 5.27.' de ise 2 ml alınarak hazırlanan çözeltinin daha iyi bir absorbans değeri verdiği tespit edilmiştir. AgNO_3 indirgenmesi için kullanılacak en uygun bitki özütü oranı 2 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. 24. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO_3 , 2 g Anason ve 0.5 ml bitki özütü)

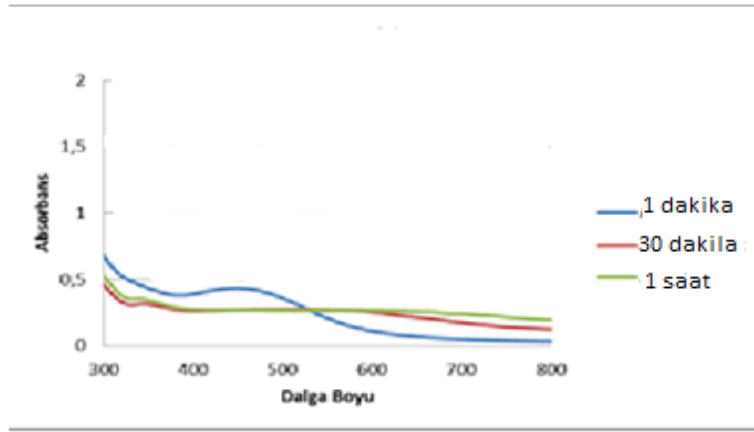


Anason 1dk



Anason 1 saat

Şekil 5.25. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO₃, 2 g Anason ve 1 ml bitki özütü)

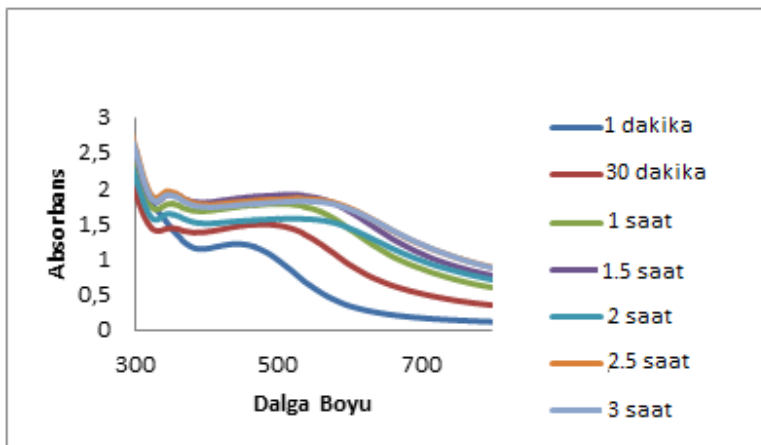


Anason 1dk



Anason 1sa

Şekil 5. 26. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO₃, 2 g Anason ve 1.5 ml bitki özütü)



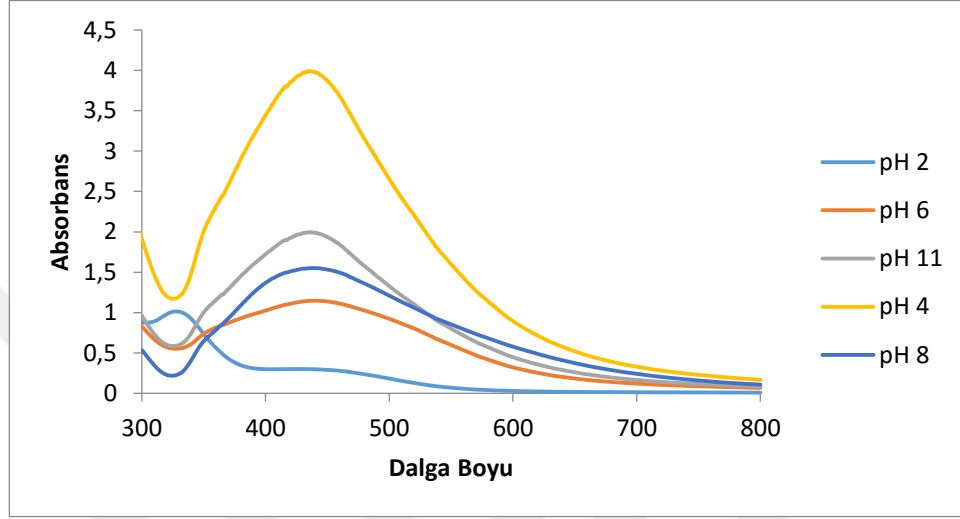
Anason 1dk



Anason 2sa

Şekil 5.27. Ag NP'nin UV-Vis spektrumu (0.01 M AgNO₃, 2 g Anason ve 2 ml bitki özütü)

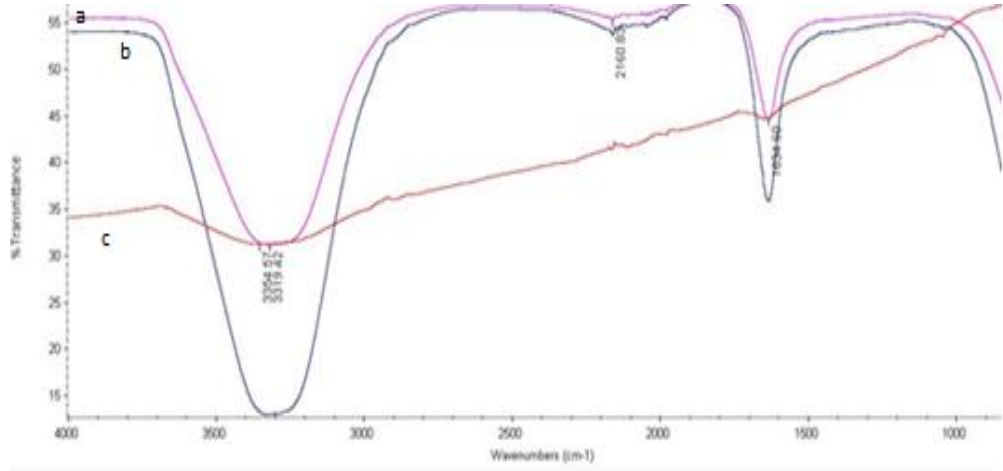
4. parametre olarak pH değerleri 2, 4, 6, 8 ve 11 olarak seçilmiştir. Şekil 5.28.'de, UV-vis spektrofotometresinde ölçülen değerler gösterilmiştir. pH 6, 8, 11 de maksimum absorbans değeri en fazla 2'ye kadar yükselirken, pH 4 de maksimum absorbans değeri 4'e kadar çıkmıştır. Çalışmanın yapıldığı, AgNO_3 'ün indirgendiği en uygun pH değerinin 4 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.28. Farklı pH'larda sentezlenen metalik gümüşe ait UV-Vis spektrumu

5.3.1.2. Gümüş nanopartiküllerin FTIR analiz bulguları

Ag nanopartiküllerin başarı ile oluşumları UV-Vis analiz bulgularından doğrulanmıştır. Ag nanopartiküllerinin sentezinin hangi bağlar üzerinden yürüdüğünü belirleyebilmek için elde edilen Ag NP'nin, rezene bitkisinin ve AgNO_3 ile bitki özütü karışımının FTIR analizleri yapılmış ve Şekil 5.29.'da verilmiştir.

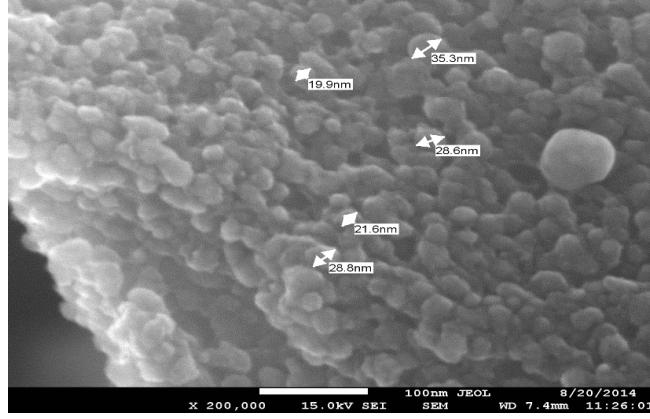


Şekil 5.29. a) bitki özütün, b) bitki özütü+ AgNO₃ ve c) Ag⁰ FTIR spektrumları

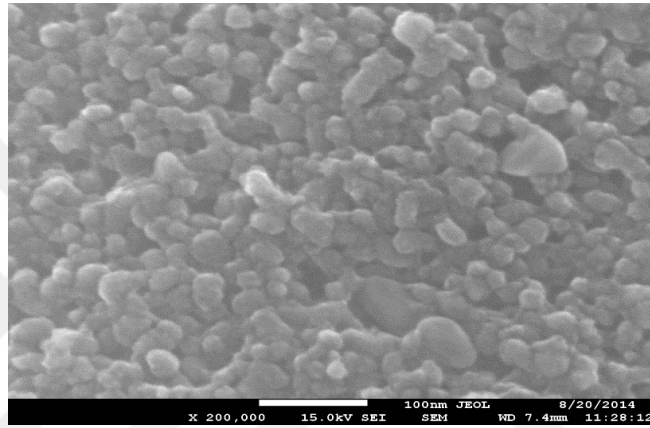
Bu FTIR spektrumuna göre 3355 cm⁻¹'de –OH gerilme titreşim piki, 1640 cm⁻¹'de C=O gerilme titreşim piki, 2160 cm⁻¹ ise amid ve C-O (ester, eter ya da fenolde bulunan) pikleri tespit edilmiştir. Biyosentezle Ag nanopartikül eldesinde gümüşün yüzeyine serbest amin grupları ve protein kalıntıları bağlanabilir (Gole vd., 2001). 1650 cm⁻¹'de pikin Ag NP oluşumunda etkili olan karbonil grubundan, 3330 cm⁻¹'de –OH pikinin su moleküllerinden, 2200 cm⁻¹ pikin ise bitki özütünde bulunan alken, ester, eter ya da aromatik gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Yıldız., 2011)

5.3.1.3. Gümüş nanopartiküllerin SEM bulguları

SEM analizleri ile elde edilen Ag nanopartiküller Şekil 5.30 ve 5.31.'de görülmektedir. Bu SEM görüntülerinden Ag NP'in şeklinin küresel, monodispers yapıda ve ortalama çapının 19 ile 30 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 5.30. Ag⁰ SEM görüntüsü



Şekil 5.31. Ag⁰ SEM görüntüsü

5.3.2. SiO₂@Ag partiküllerine ait bulgular ve karakterizasyon

Revers süspansiyon, sonokimyasal metot, kimyasal çökelme gibi teknikler çekirdek-kabuk (core-shell) kompozit partikül sentezlemek için kullanılan yöntemlerden bazılarıdır (Henglein vd., 2000, Ohde vd., 2001). Bu teknikler fazla miktarda kimyasal madde gerektiren, çevreye atık madde bırakan, pahalı, zaman alan yöntemlerdir (Zhang vd., 2010). Bu çalışmada daha kolay, ucuz materyallerin kullanıldığı sol jel yöntemi kullanılmıştır. Çevreyle uyumlu, olabildiğince yeşil kimyaya uygun sentez içeren yöntemler ve materyalle SiO₂@Ag partikülleri sentezlenmiştir.

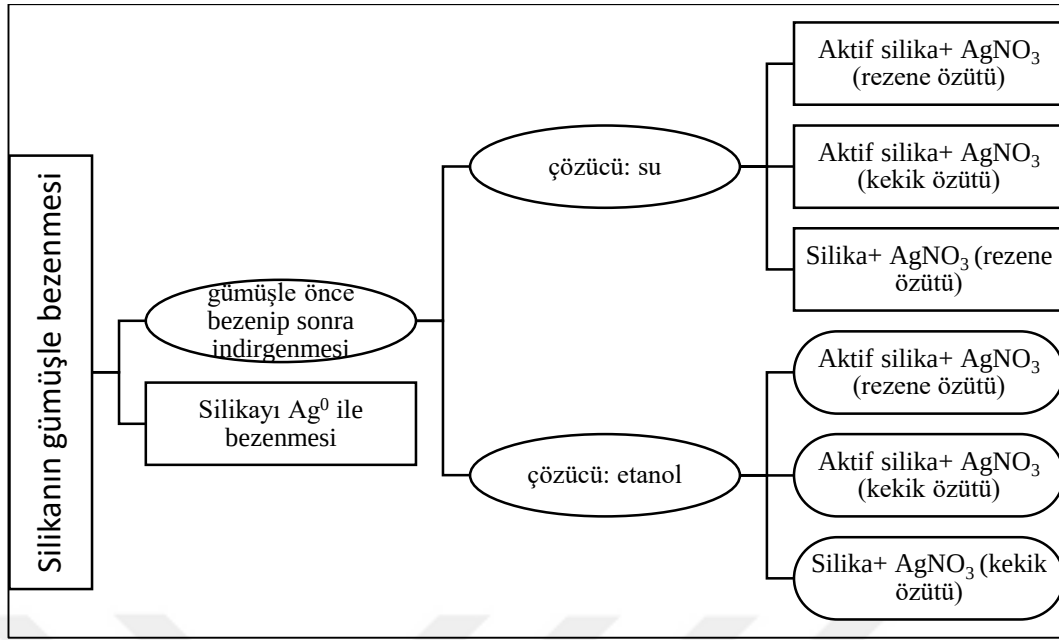
Shibata vd. (1998) tarafından sol-gel metodu kullanılarak ilk defa gümüş bezeli silika sentezlendiği bildirilmiştir (Flores vd., 2008). Choma vd. (2012) yaptıkları çalışmada Ag⁺ iyonlarını amonyak ve Sn²⁺ varlığında silika üzerine bezemişler ve formaldehit

ile indirgemişlerdir. Bu çalışmada, literatürden yola çıkılarak yeni bir yöntemle, su ve etanol ortamında silika üzerine Ag^+ iyonlarının bezenerek indirgenmesi güneş ışığında bitkilerle gerçekleştirilmiştir.

Biyosentez ile metal nanopartikül eldesi, silika sentezi ve silikanın modifikasyonuna ait aşamalarda elde edilen bulgular önceki bölümlerde tartışılmıştır. Bu bölümde ise $SiO_2@Ag$ partiküllerinin sentez işlemi (silikanın Ag NP ile bezenmesi) iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Birincisi, silikanın gümüşle bezendikten sonra bir indirgen (bioözüt) ile gümüşün indirgenmesi, ikincisi ise biyosentezle önce gümüşün indirgenip sonra silikaya bezenmesidir. İlk aşamada deneyler ortam türüne göre su ve etanol olmak üzere iki grupta toplanmıştır. Deney aşamaları (Şekil 5.32.)’de gösterilmiş, elde edilen bulgular aşağıda teker teker ele alınmıştır.

5.3.2.1. Su ortamında hazırlanan $SiO_2@Ag$ partiküllerine ait bulgular ve karakterizasyon

Çalışma, laboratuvar koşullarında, güneş ışığında, yeşil kimya ilkelerine uygun bir şekilde yeni ve basit bir metotla gerçekleştirilmiştir. Yeşil kimyaya uyumlu olması için çalışma su ortamında sentezlenmiştir. Laboratuvarda sentezlenen mikro boyuttaki silikalar çekirdek (core) materyali olarak kullanılmıştır. Silikaya bezenen Ag^+ iyonları, güneş ışığında kekik ve rezene özütü kullanılarak biyosentezle indirgenmiştir. Bitki özütü (kekik ve rezene) oranları bir önceki bölümdeki (5.1.1.) optimizasyon koşullarına göre 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 ve 3.5 ml olarak belirlenmiştir. Her bitki için bu miktarlar ayrı ayrı denenerek bezemenin gerçekleşip gerçekleşmediği SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir. Bezemenin başarıyla gerçekleştiği partiküller için EDS, FTIR, XRD ve TGA analizleri de yapılarak, elde edilen bulgular tartışılmıştır.



Şekil 5.32. SiO₂@Ag partiküllerinin oluşumuna ait şematik gösterimi

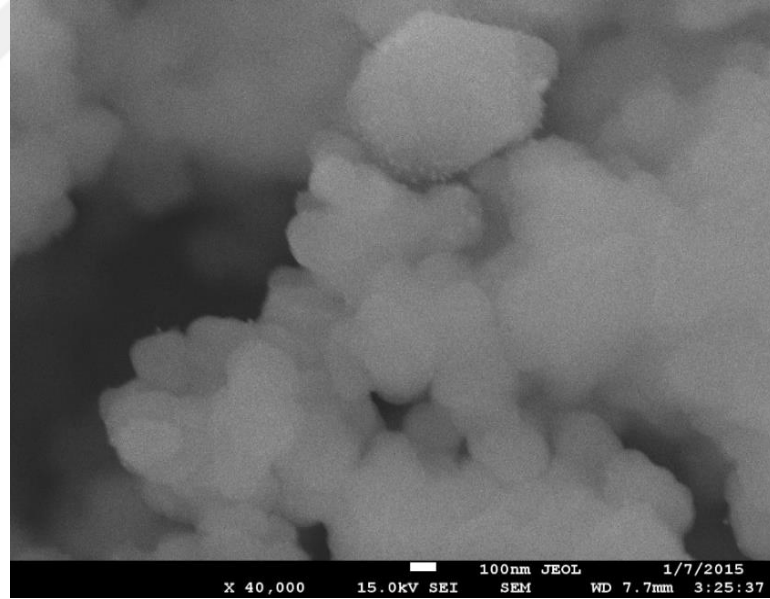
5.3.2.1.1. Su ortamında hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin SEM bulguları

Silika yüzeyinin APTMS ile modifiye işlemi sonrası yüzeyde sterik etkiden dolayı metal adsorpsiyon kapasiteleri düşmektedir (Jal vd., 2004). Silika yüzeyine bezenen Ag⁺ iyonlarının indirgenmesinde kullanılan bitkilerden kaynaklanan organik bileşiklerin yüzeye bağlanan metal miktarını etkilediği düşünülmektedir. Elde edilen mikro boyuttaki SiO₂@Ag partikülleri SEM görüntüleri (Şekil 5.33.-5.48.) ile izlenmiştir. Çizelge 5.1.'de SEM görüntülerinden başarıyla gerçekleşen bezemeler '+' ile gösterilmiştir.

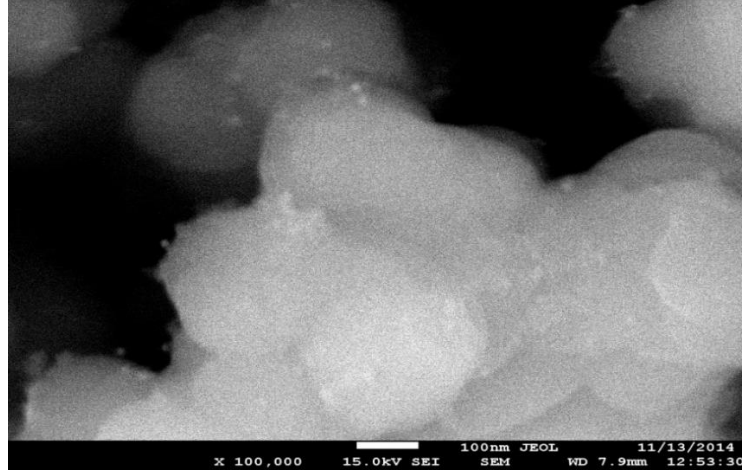
Aktifleştirilmiş silikaların yüzeyine bezenen Ag⁺ nın indirgenmesi rezene özütü ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi partikül sentezinde 0.5-3.0 ml arasında rezene özütü kullanıldığında başarılı sonuçlar alınmış, 3.5 ml ile yapılan sentez ise başarısız olmuştur. Bu partiküllere ait SEM görüntüleri Şekil 5.33.-5.38.'de verilmiştir. İndirgenmede kullanılan miktarın yüzeydeki bezemeyi etkilediği açıkça görülmüştür. 3.5 ml özüt kullanılarak yapılan sentezin başarısız şekilde gerçekleşmesi, özütteki organik bileşik oranının aşırı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.1. Su ortamında SiO₂@Ag partiküllerinin sentezinde kullanılan bioözüt miktarlarının optimizasyon değerlendirilmesi (D: Bezemenin gerçekleştiği partiküller)

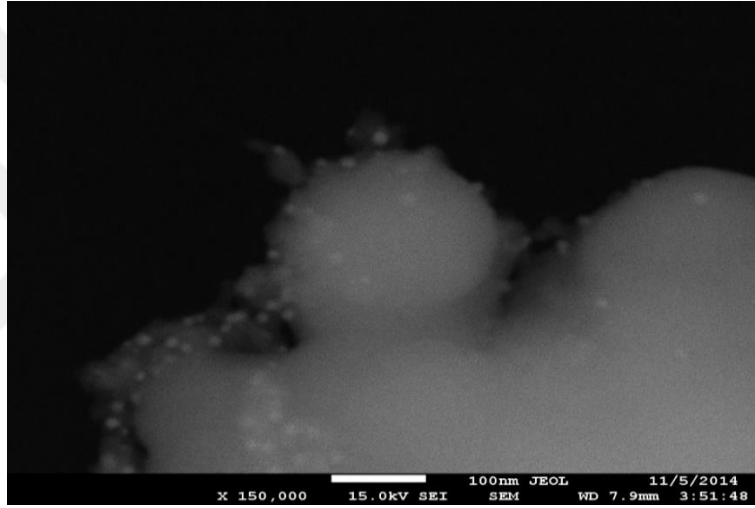
1. GRUP Deneyler: Çözücü: Su					
Aktif silikaya Ag bezenmesi		Aktif silikaya Ag bezenmesi		Aktifleştirilmemiş silikaya Ag bezenmesi	
Rezene özütü miktarları (ml)	D	Kekik özütü Miktarları (ml)	D	Rezene özütü miktarları (ml)	D
0.5	+	0.5	+	0.5	-
1.0	+	1.0	+	1.0	+
1.5	+	1.5	-	1.5	+
2.0	+	2.0	-	2.0	+
2.5	+	2.5	-	2.5	+
3.0	+	3.0	+	3.0	+
3.5	-	3.5	+	3.5	+



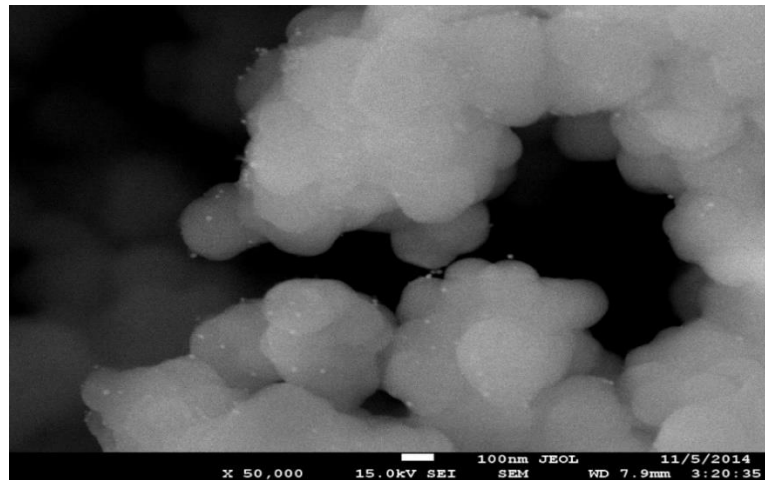
Şekil 5.33. 0.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



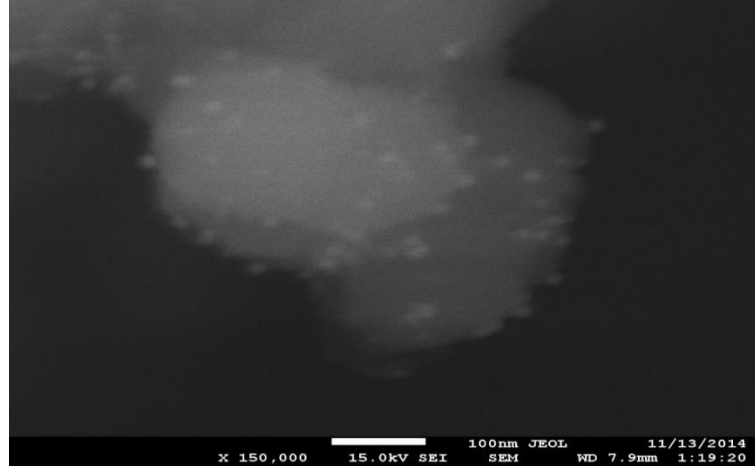
Şekil 5.34. 1.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



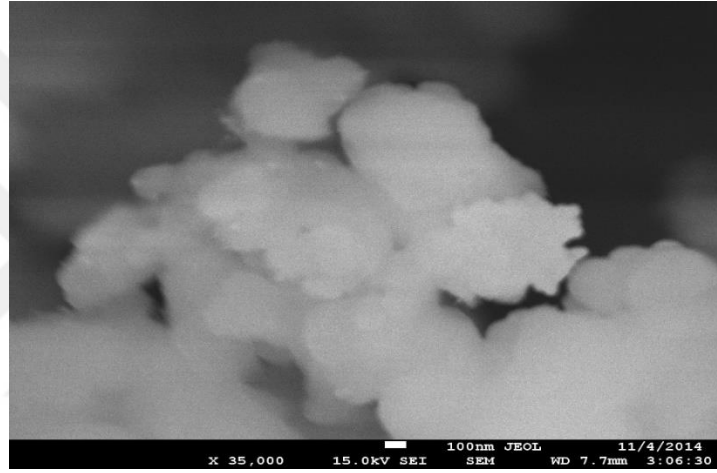
Şekil 5.35. 1.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



Şekil 5.36. 2.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü

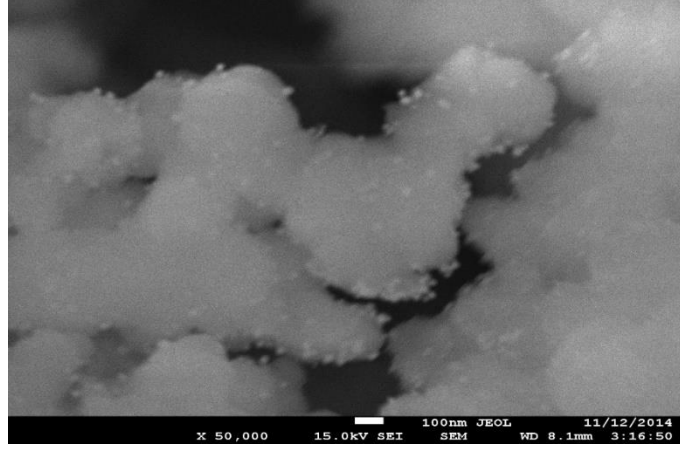


Şekil 5.37. 2.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü

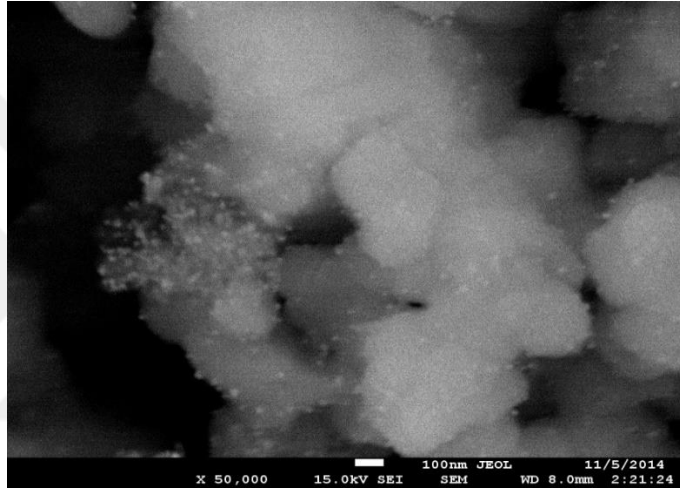


Şekil 5.38. 3.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü

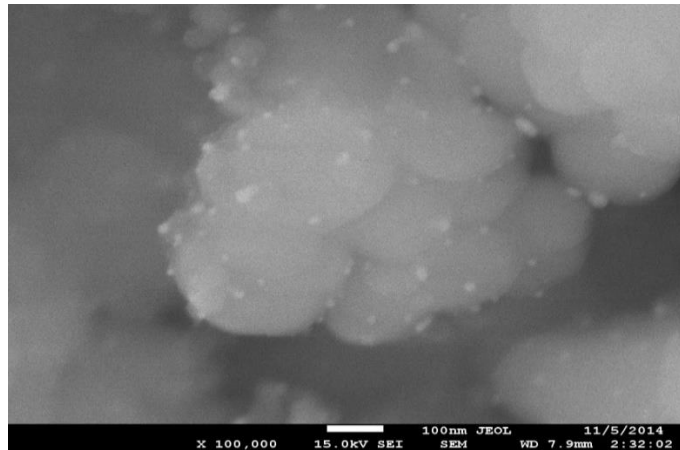
Kekik özütü ile indirgenmiş Ag^+ bezeli aktif silika partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 5.39.-5.42.'de verilmiştir. Elde edilen bu partiküllerin SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, 0.5, 1.0, 3.0, 3.5 ml kekik özütü kullanılarak yapılan bezeme işlemlerinin başarıyla gerçekleştiği görülmüştür. 1.5, 2.0, 2.5 ml rezene özütleri kullanılarak yapılan bezemenin başarıyla gerçekleşmesine rağmen, kekik için bu oranlar aynı başarıyı vermemiştir. Kekik özütünden daha az oranların (0.5-1.0 ml) kullanıldığı durumlarda bezemenin daha başarılı olduğu görülmüştür. Kekik özütü oranı arttıkça yüzeyde gümüş partikül bezeme oranının azaldığı SEM görüntülerinden (Şekil 5.41.-5.42.) görülmektedir. Rezene ve kekik özütler ile yapılan bezemelerdeki bu farklılık, kekikteki organik bileşiklerin rezeneye göre daha etkin ve içerik açısından farklı olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.



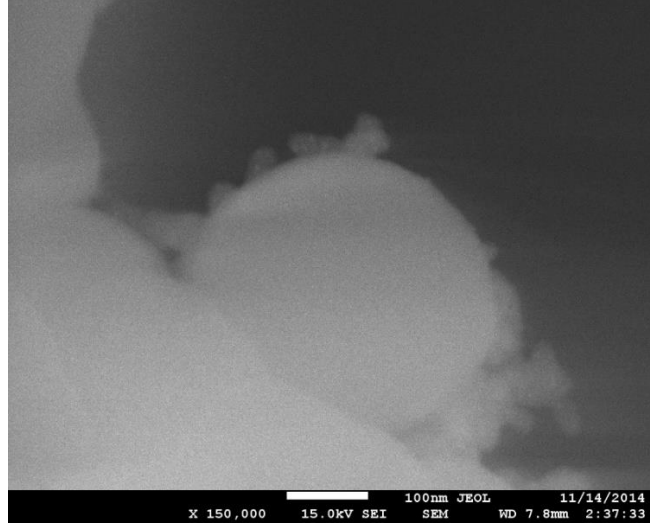
Şekil 5.39. 0.5 ml kekik özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



Şekil 5.40. 1.0 ml kekik özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü

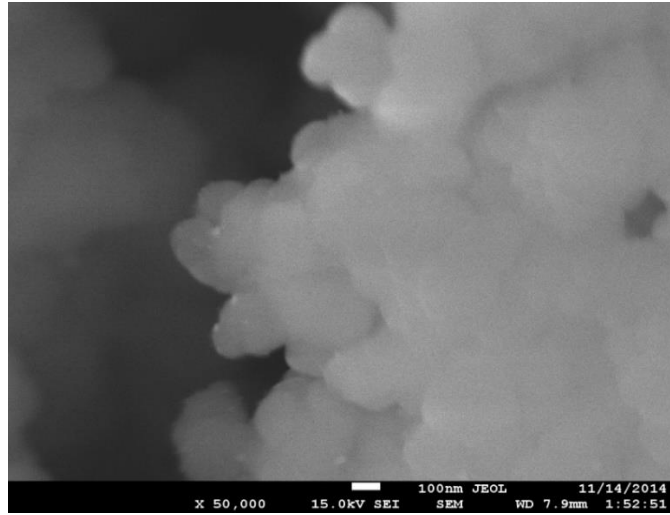


Şekil 5.41. 3.0 ml kekik özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü

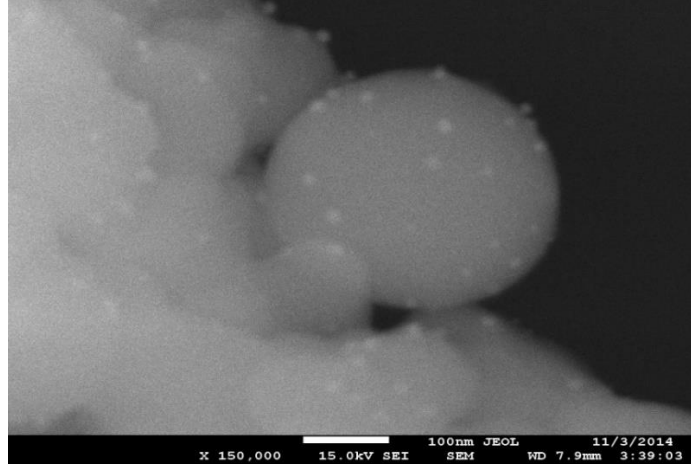


Şekil 5.42. 3.5 ml kekik özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü

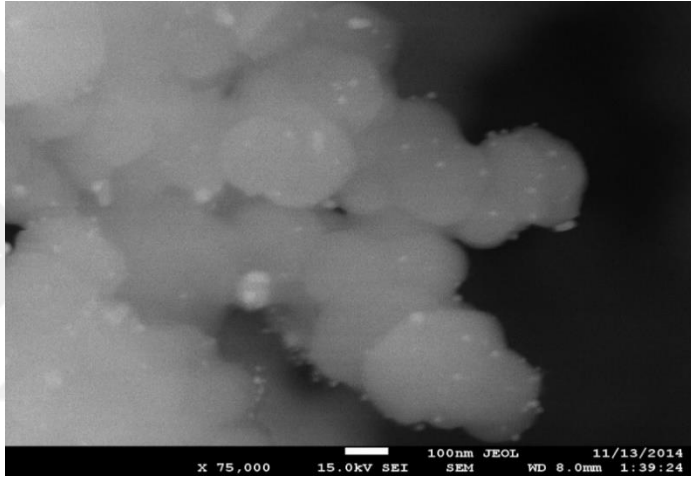
Rezene özütü ile indirgenmiş Ag^+ bezeli aktifleştirilmemiş silika partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 5.43.-5.48.'de verilmiştir. Bu görüntüler değerlendirildiğinde aktifleştirilmemiş silika için yapılan gümüş bezemelerinin, aktifleştirilmiş silika bezemelerinden farklı olmadığı, her ikisi için de benzer homojen bir kaplamanın gerçekleştiği görülmüştür. Bu bulguların elde edilmesinden sonra çalışmalar silikanın aktifleştirilme işlemi yapılmadan ilerlemiştir.



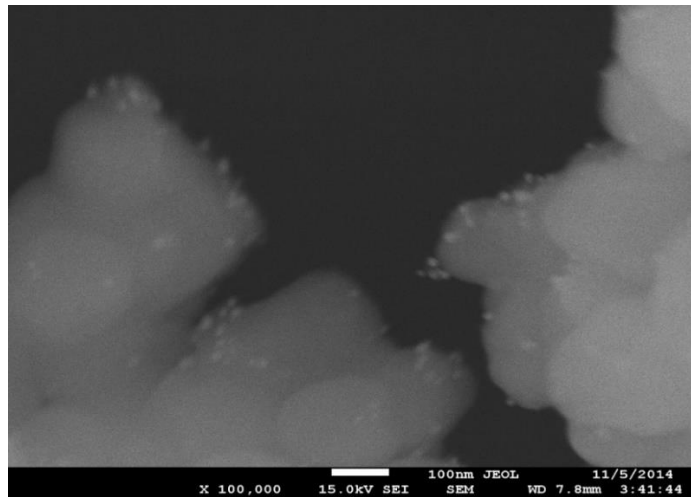
Şekil 5.43. 1.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



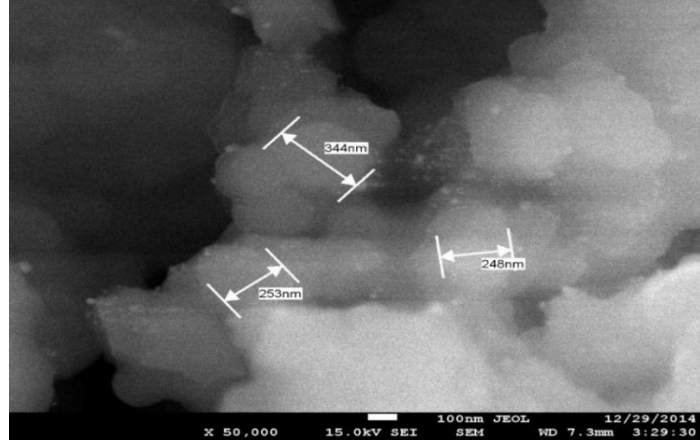
Şekil 5.44. 1.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



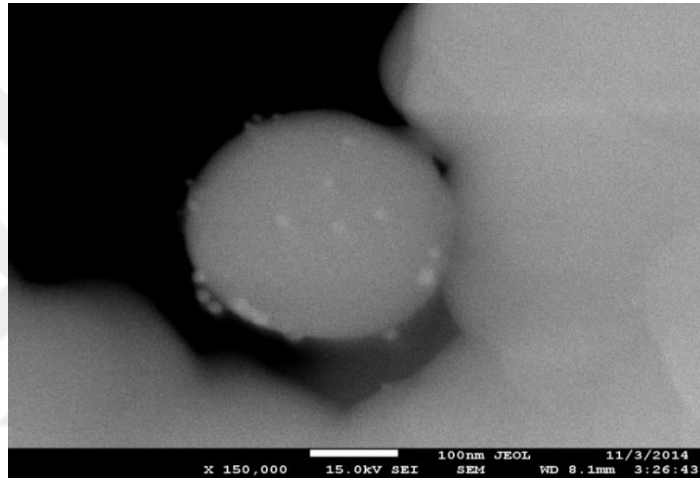
Şekil 5.45. 2.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



Şekil 5.46. 2.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



Şekil 5.47. 3.0 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü



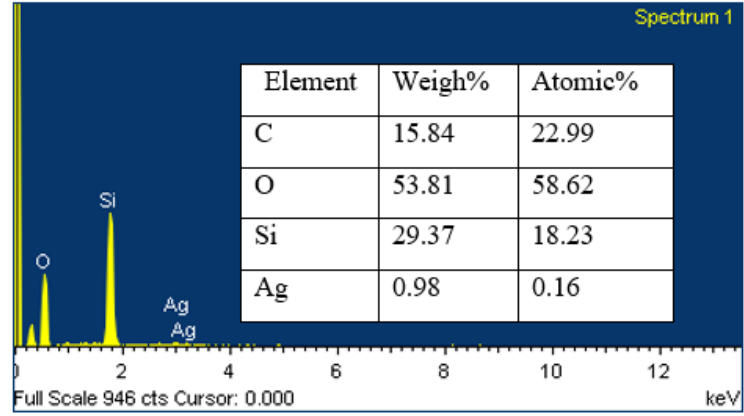
Şekil 5.48. 3.5 ml rezene özütü ile hazırlanan gümüş bezeli silika SEM görüntüsü

5.3.2.1.2. Su ortamında hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin SEM-EDS analiz bulguları

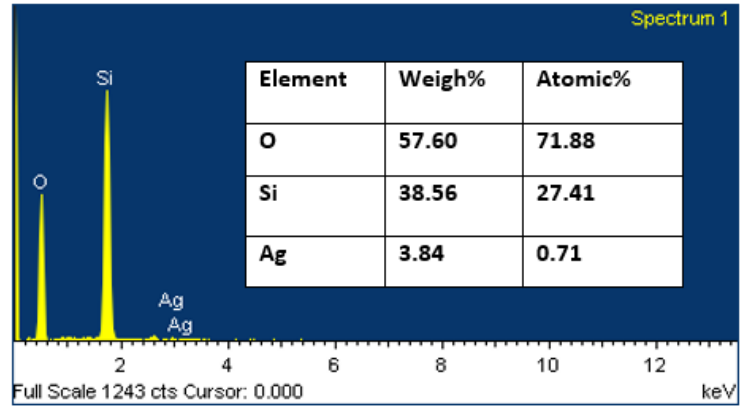
SEM görüntüleri alınan çizelge 5,1'deki her bir gruptan seçilmiş üç farklı gümüş bezeli silika partiküllerinin EDS analizleri yapılmış ve bu üç tür partiküle ait elde edilen bulgular (Şekil 5.49.-5.51.) aşağıda tartışılmıştır.

SEM-EDS analizinde Si, O ve Ag ait piklerin görülmesi silikanın yüzeyinde bezemenin gerçekleştiğini göstermektedir. 0.5 ml kekik ile indirgenmiş gümüş bezeli aktif silikaya ait EDS analizinde gümüşün elementel atom yüzdesi 0.71 olup diğerlerinden (0.16 ve 0.33) daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç kekik ile yapılan

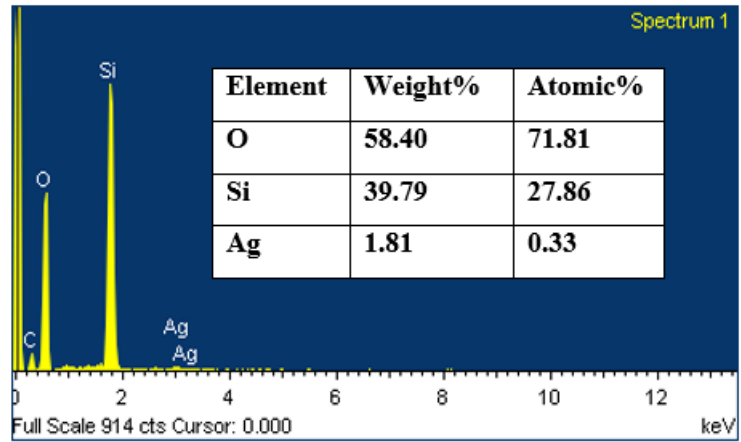
bezemenin daha iyi bir verimle gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca Ag'ye ait pik ile Si'ye ait piklerin oluşması yüzeye gümüşün tutunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.49. 1.0 ml rezene ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikanın SEM-EDS analizi



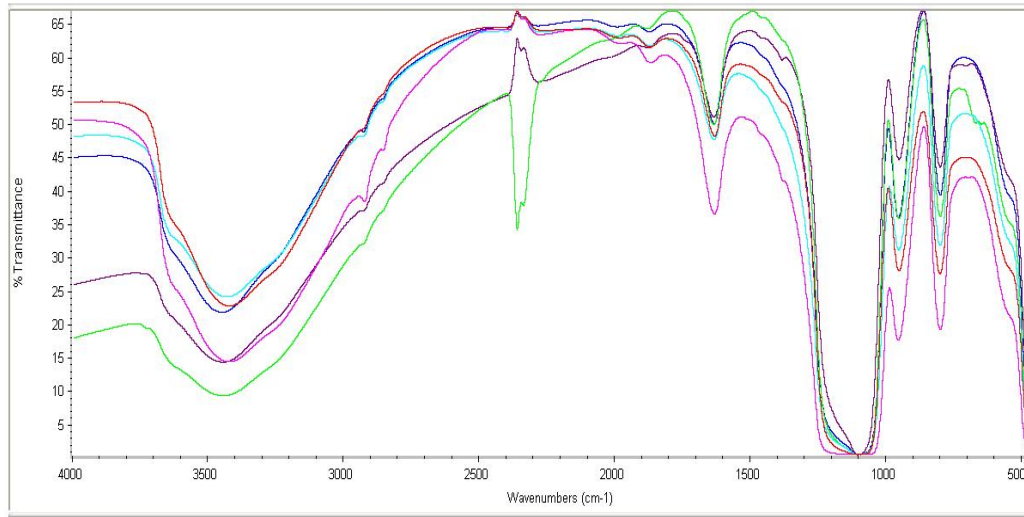
Şekil 5.50. 0.5 ml kekik ile hazırlanan Ag NP aktif silikanın SEM-EDS analizi



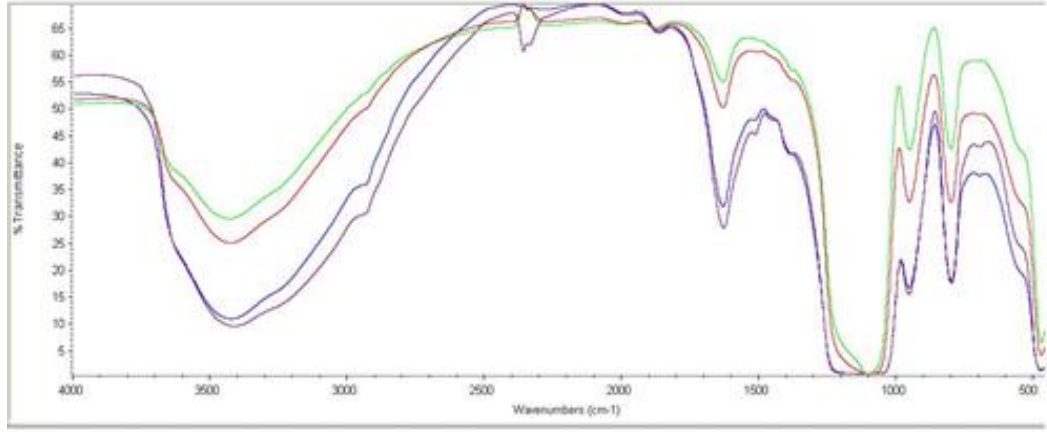
Şekil 5. 51. 2.0 ml rezene ile hazırlanan Ag NP bezeli silikanın SEM-EDS analizi

5.3.2.1.3. Su ortamında hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin FTIR analiz bulguları

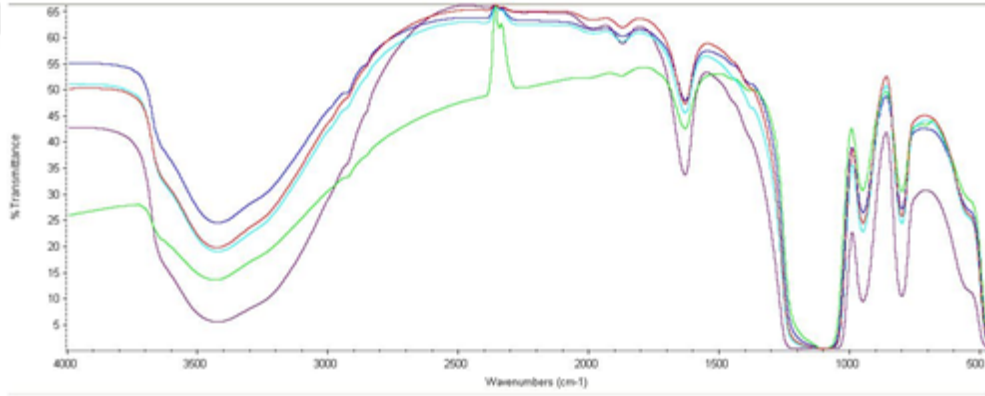
Farklı miktarlarda rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktifleştirilmiş silikaların FTIR spektrumları Şekil 5.52.'de verilmiştir. Şekil 5.53.'te kekik ile hazırlanmış Ag NP bezenmiş aktifleştirilmiş silikaların; Şekil 5.54.'te ise rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktifleştirilmemiş silikalara ait FTIR spektrumları görülmektedir. Verilen bu FTIR spektrumları incelendiğinde çeşitli bitki türleri ve oranlarında Ag NP bezeli $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partikülleri olduğu için temelde saf silika spektrumunda görülen pikler bu spektrumlarda da görülmüş sadece şiddetinde değişiklikler olmuştur. 800 cm^{-1} 'de Si-O-Si bağları, 950 cm^{-1} 'de Si-OH bağları, 1108 cm^{-1} 'de tetrahedral silika bağları görülmektedir. Silikanın spektrumundan farklı olarak bu partiküllerde bezemeden sonra $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ arasında yüzeydeki CH_2 gerilme titreşimlerine ait pikler ortaya çıkmıştır. Bu da yüzeyde bir bağlanmanın gerçekleştiğine işaret ettiği anlamına gelmektedir (Kandpal vd. 2007). 1634 cm^{-1} 'de ortaya çıkan silika tarafından tutulan su moleküllerine ait H-O-H gerilme titreşimleri yine aynı yerde görülmüş sadece şiddeti artmıştır. Bu da bitkisel bileşenlerin partikülde etkili olduğunu göstermektedir. $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ 'deki Si-H orta şiddette gerilme titreşimlerinin bezeme sonrası 2500 cm^{-1} 'ye kaydığı ve pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir (Hsieh vd., 2010). Ayrıca 3423 cm^{-1} 'deki O-H gerilme piki tüm spektrumlarda gözlenmiştir.



Şekil 5.52. Rezene ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikaların FTIR spektrumları



Şekil 5.53. Kekik ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikaların FTIR spektrumları

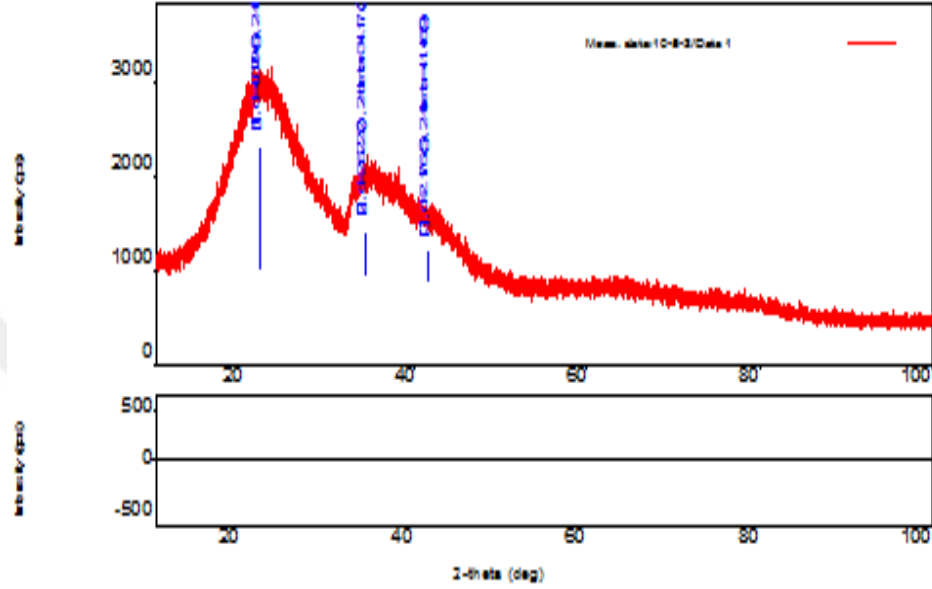


Şekil 5.54. Rezene ile hazırlanan Ag NP bezeli silikaların FTIR spektrumları

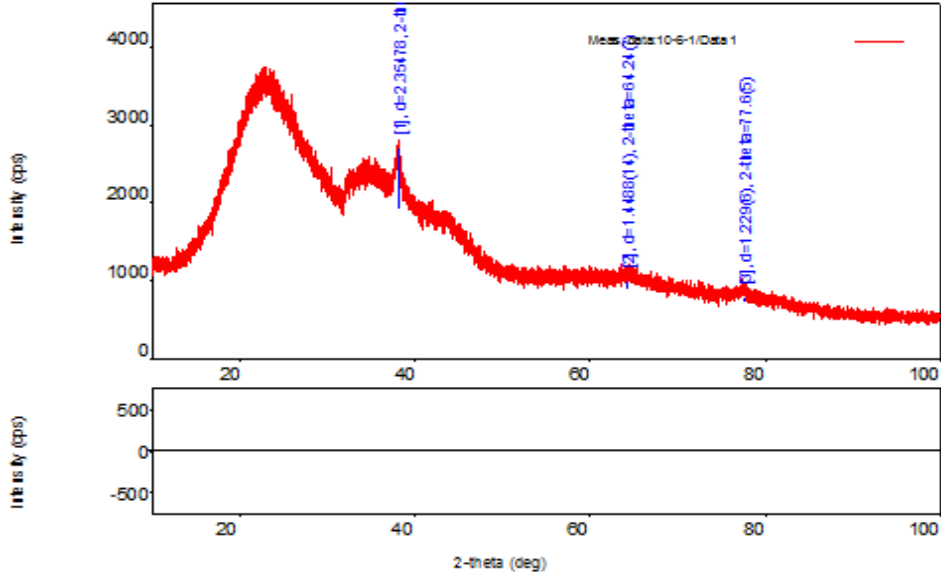
5.3.2.1.4. Su ortamında hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin XRD analiz bulguları

$\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerine ait XRD spektrumları Şekil 5.55.- 5.57' de verilmiştir. Farklı bitki türleriyle indirgenmiş gümüş bezeli $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin XRD spektrumları karşılaştırılarak bulgular tartışılmıştır. Spektrumda $2\theta = 22^\circ$ 'de amorf yapıya ait silika piki ve 38° , 42° 'de ise yüzeyde tutunmuş gümüşe ait pikler gözlenmektedir. $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin XRD analizinde silikanın yüzdesinin Ag yüzdesi yanında oldukça büyük olması oluşan pikin şiddetinin büyük çıkmasına neden olmuştur (Gu vd., 2011; Park vd.,2011). Kekik ile indirgenmiş gümüş bezeli aktif silikanın XRD spektrumunda 64° ve 77° 'deki pikler de indirgenmiş gümüşe ait olup $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partikülünün sentezlendiğini doğrulamaktadır. Pikin şiddeti kullanılan gümüşün miktarına, boyutuna ve şekline göre değişmektedir (Theivasanthi ve Alagar, 2012). Amorf

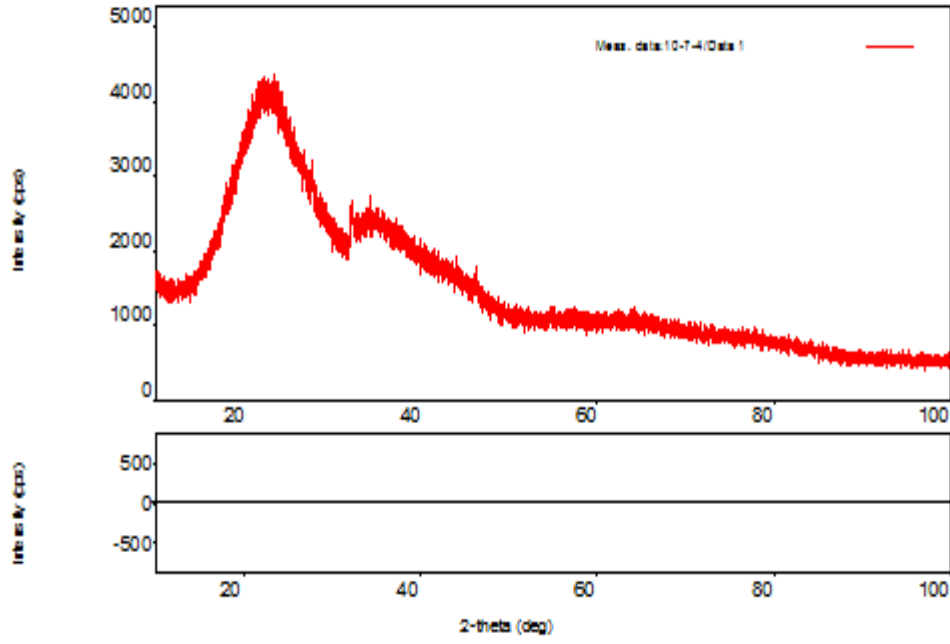
yapıların XRD spektrumunda silikaya ait pik geniş ve yayvanken, kristal yapılarda bu pik daha keskin olarak gözlenmektedir (Fu vd., 2004; Xiu vd., 2011). Şekil 5.56’da kekik ile indirgenmiş gümüş bezeli aktif silikaya ait XRD spektrumun da Ag’ye ait pikin diğer ikisine göre (Şekil 5.55. ve 5.57.) keskin çıkması Ag’nin kristal yapıda olduğunu ve daha iyi bir verimle bezendiğini göstermektedir.



Şekil 5.55. Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın XRD spektrumu



Şekil 5.56. Kekik ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın XRD spektrumu



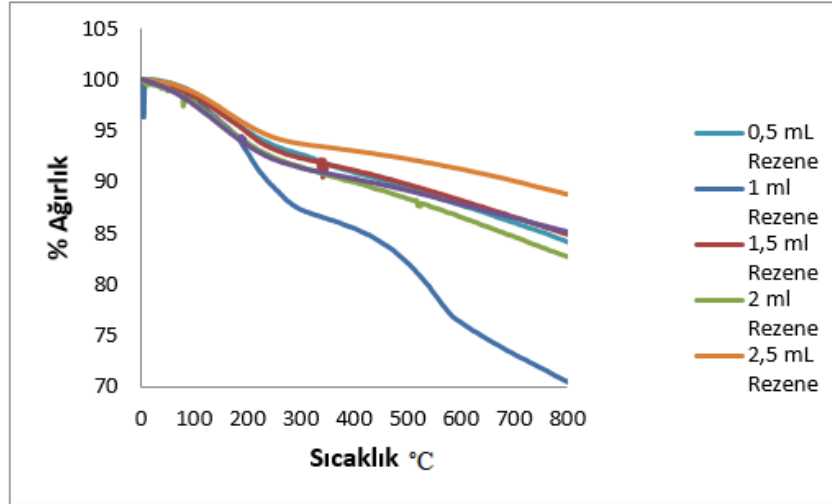
Şekil 5.57. Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli silikanın XRD spektrumu

5.3.2.1.5. Su ortamında hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin TGA analiz bulguları

Farklı miktarlarda ve farklı bitkilerle indirgenen gümüşün su ortamında silikaya bezenmesiyle oluşan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin TGA analizleri yapılmış ve Şekil 5.58.-5.61.'de gösterilmiştir.

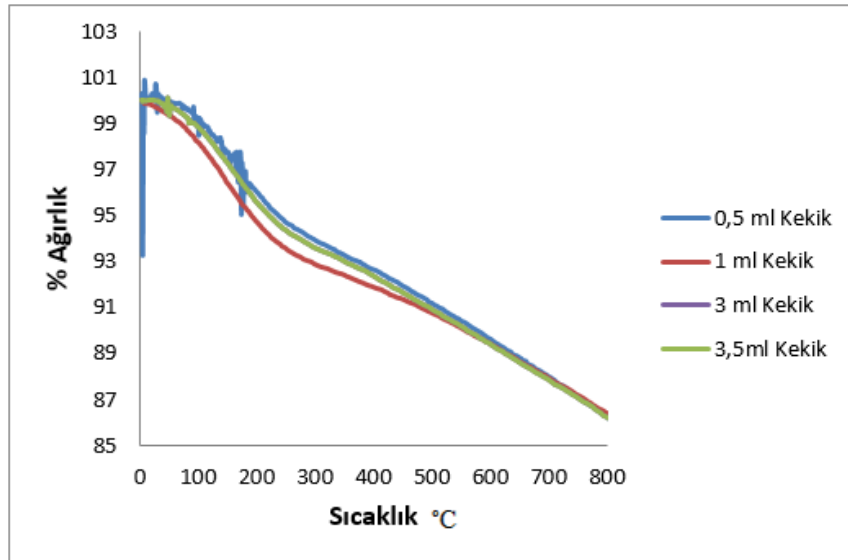
Rezene ile indirgenmiş gümüş bezeli aktif silikanın TGA eğrileri (Şekil 5.58.) kullanılan rezene özütü hacmine bağlı olarak (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ml) bozunmalarının 200-300⁰ C arasında gerçekleştiği ve yaklaşık kütle kaybının ise % 8-10 arasında değiştiği görülmektedir.

Kütle kaybının ortamdaki ve yapıdaki su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Geriye % 90-92'lik $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin kaldığını belirlenmiştir. 1 ml bitki özütünün kullanıldığı partikülde ikinci kütle kaybı 500-600⁰C arasında olup silanol grupları ve tamamlanmamış sol-gel reaksiyonları dehidrasyonundan kaynaklanmaktadır (Effati vd., 2012).



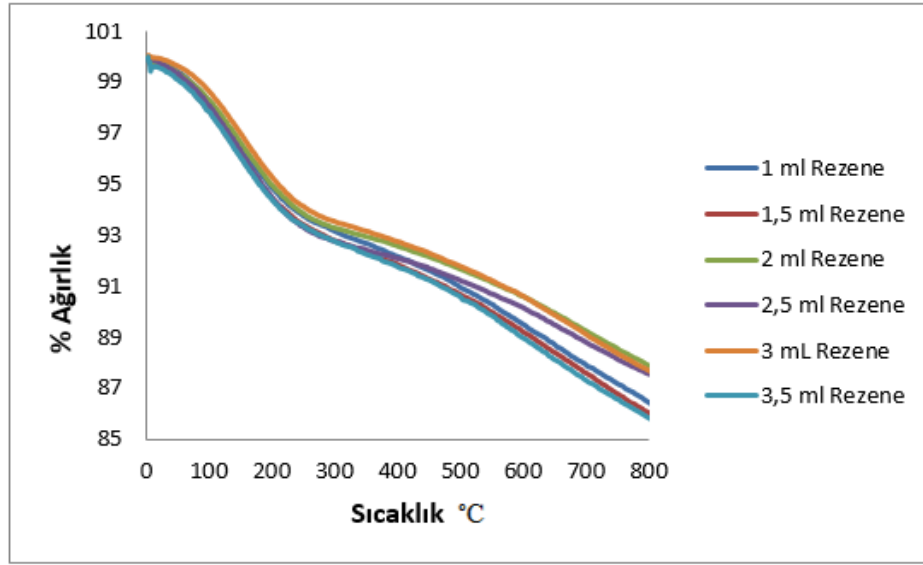
Şekil 5.58. Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın TGA eğrileri

Kekik ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın (Şekil 5.59.) TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 5.58.) kullanılan kekik özütü hacmine bağlı olarak (0,5, 1,0, 3,0 ve 3,5 ml) hazırlanan partiküllerin tümünün bozunmalarının 200-300° C arasında gerçekleştiğini ve yaklaşık kütle kaybının ise % 13 olduğu görülmektedir. Kütle kaybı ortamdaki ve yapıdaki su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 800°C de analizin bitmesine rağmen kütle kaybının devam ediyor olması partikülün içyapısındaki bozunmaların devam ettiğini düşündürmektedir. Buna rağmen geriye % 87'lik $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin kaldığı görülmüştür.



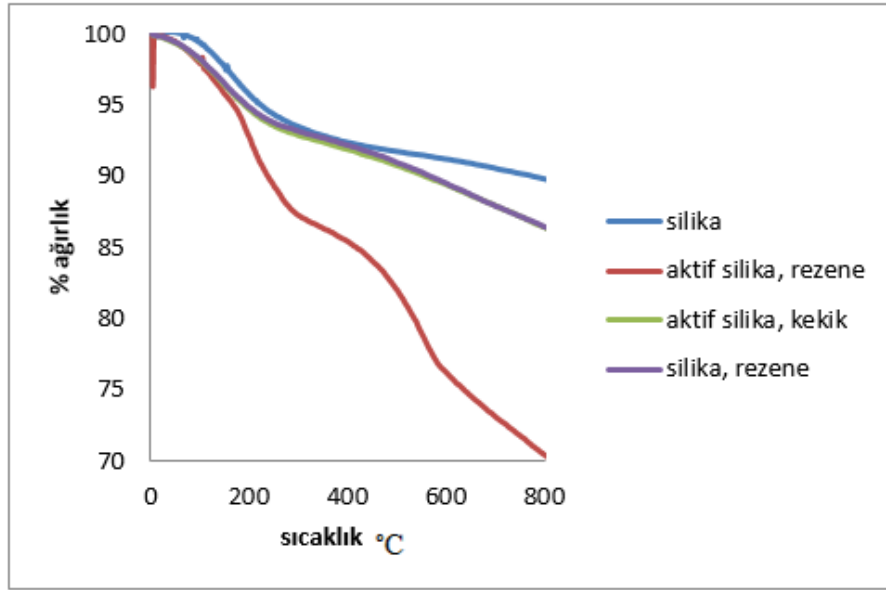
Şekil 5.59. Kekik ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikanın TGA eğrileri

Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli silikanın (Şekil 5.60.) TGA eğrileri incelendiğinde ise kekik özütü kullanılarak hazırlanan partiküllerin bozunmalarının da 200-300° C arasında olduğu görülmektedir. Bitki özütü miktarlarına bağlı olarak bozunma eğrilerinde bir farklılık gözlenmemesi sentezlenen partiküllerin kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Yaklaşık kütle kaybının ise % 12-15 arasında değiştiği, kütle kaybının ortamdaki ve yapıdaki su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Analiz sonunda % 85-88 SiO₂@Ag partiküllerinin kaldığı görülmektedir.



Şekil 5.60. Rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli silikanın TGA eğrileri

Şekil 5.61.'de aktifleştirilmemiş silikanın TGA eğrisi ile SiO₂@Ag partiküllerinin TGA eğrileri karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Rezene ile indirgenmiş gümüş bezeli aktif silikanın (SiO₂@Ag) iki aşamada bozunduğu ve geriye % 70 bozunmayan yapı kaldığı görülmektedir. Diğer TGA eğrilerine bakıldığında kekik ve rezene ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş silikanın bozunma eğrileri arasında bir fark görülmemiştir. Bozunmalarının 200-300°C olduğu ve geriye kütlece %88' lik bir partikül kaldığı görülmüştür. Bu da rezene ile sentezlenmiş Ag NP bezeli aktifleştirilmemiş silikanın kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bundan sonraki çalışmalara bu partikül esas alınarak devam edilmiştir.



Şekil 5.61. Farklı silikalardan oluşmuş $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin ve saf silikanın TGA eğrileri

5.3.2.2. Etanol ortamında hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin karakterizasyonu

Çalışmada yeşil kimya ile uyumlu olması için çözücü ortamı olarak su kullanılmış sentez başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu aşamayla ilgili elde edilen bulgular yukarıda tartışılmıştı. Bu bölümde ise çözücü olarak su yerine etanol kullanılmıştır. literatürdeki (Wu vd., 2012) bilgilerden yola çıkılarak benzer çalışmalar etanol ile de gerçekleştirilmiştir. Bir önceki bölümde olduğu gibi elde edilen partiküllerin SEM, EDS, FTIR, TGA, XRD analizleri yapılmış ve bulgular tartışılmıştır.

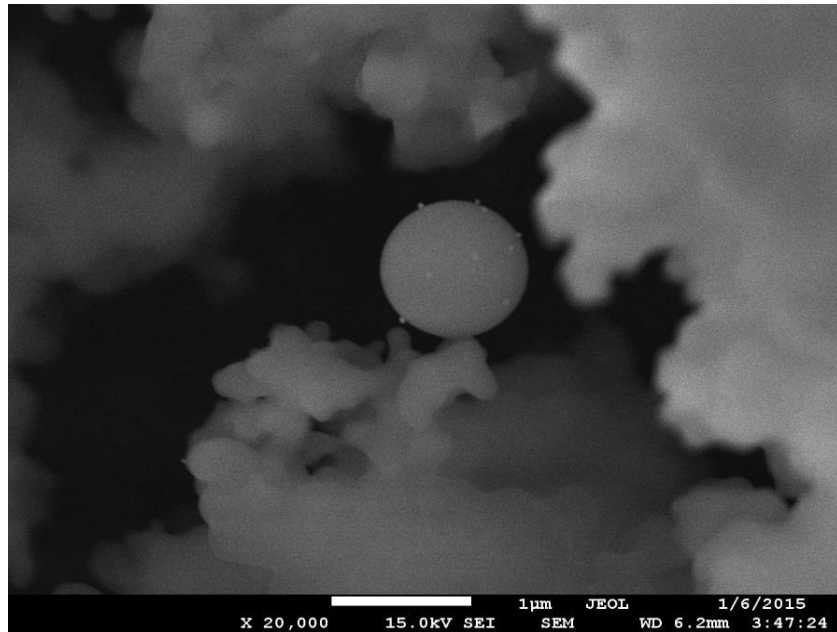
5.3.2.2.1. Etanolde hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin SEM bulguları

Çizelge 5.2. etanol ortamında farklı bitki ve bitki özütü oranları kullanılarak hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin SEM görüntülerine göre değerlendirme bulgularını göstermektedir. Çizelgede ‘+’ ile gösterilen değerler, başarıyla gerçekleşen partiküllerin SEM görüntülerine aittir. Etanol ortamında 0.5 ml rezene ve kekik özütü ile aktifleştirilmiş silika üzerine yapılan bezeme işlemleri gerçekleşmiş ve Şekil 5.62. ve 5.63.’te gösterilmiştir. Farklı bitki özütü oranları kullanılarak (0.5 ml hariç) hazırlanan aktifleştirilmiş silika ve aktifleştirilmemiş silika üzerine yapılan bezemelerin gerçekleşmediği görülmüştür.

Çizelge 5.2. SiO₂@Ag partiküllerinin etanol ortamında sentezi için yapılan deneylerin şematik gösterimi (D: Bezemenin gerçekleştiği partiküller)

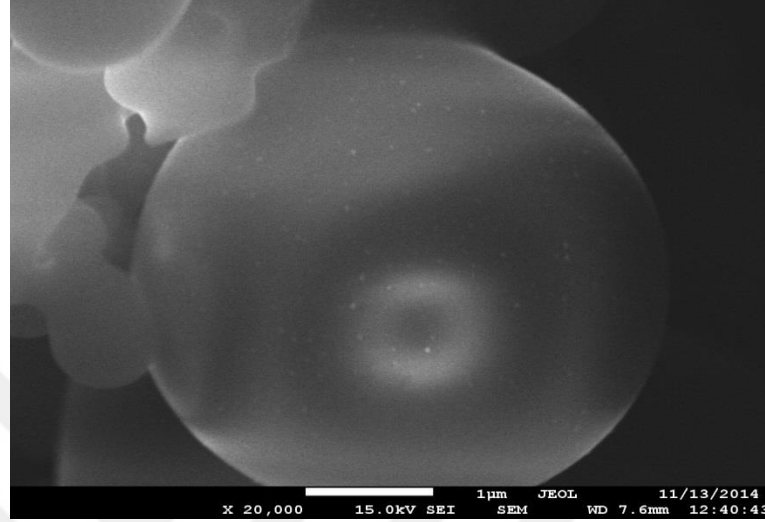
2. GRUP Deneyler: Çözücü: <i>etanol</i>					
Aktif silikaya Ag bezenmesi		Aktif silikaya Ag bezenmesi		Aktifleştirilmemiş silikaya Ag bezenmesi	
Rezene özütü miktarları (ml)	D	Kekik özütü miktarları (ml)	D	Kekik özütü miktarları (ml)	D
0.5	+	0.5	+	0.5	-
1.0	-	1.0	-	1.0	-
1.5	-	1.5	-	1.5	-
2.0	-	2.0	-	2.0	-
2.5	-	2.5	-	2.5	-
3.0	-	3.0	-	3.0	-
3.5	-	3.5	-	3.5	-

Şekil 5.62.'de 20000 kez büyütmede ki SEM görüntüsünden 0.5 ml rezene özütü kullanılarak yapılan bezeme işleminin gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Burada görüldüğü gibi gümüş nanopartikülleri homojen ve düzgün bir şekilde silika yüzeyine başarıyla bezenmiştir. Diğer rezene özütü oranlarında aktif silikaların bezeme işlemleri Çizelge 5.2.'de gösterildiği gibi gerçekleşmemiştir.



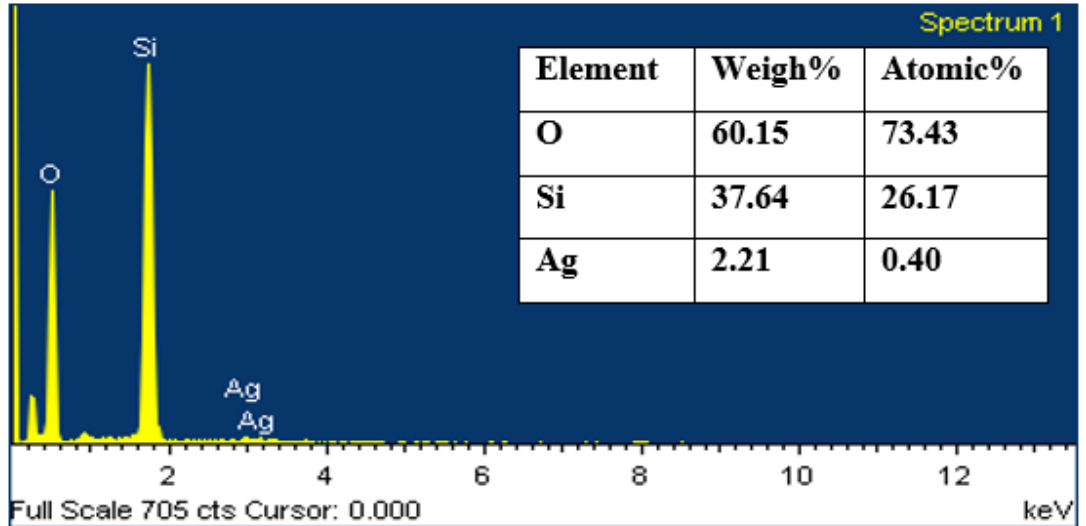
Şekil 5.62. 0.5 ml rezene özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikanın SEM görüntüsü

0.5 ml kekik özütü ile yapılan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partikülüne ait SEM görüntüsü Şekil 5.63.'te verilmiş, SEM-EDS bulguları ise Şekil 5.64.'de gösterilmiştir. EDS analizine göre silikanın yüzeyinde % 0.40'lık bir Ag yüzdesi bulunmuş, kalitatif ve kantitatif olarak bezemenin gerçekleştiği doğrulanmıştır.



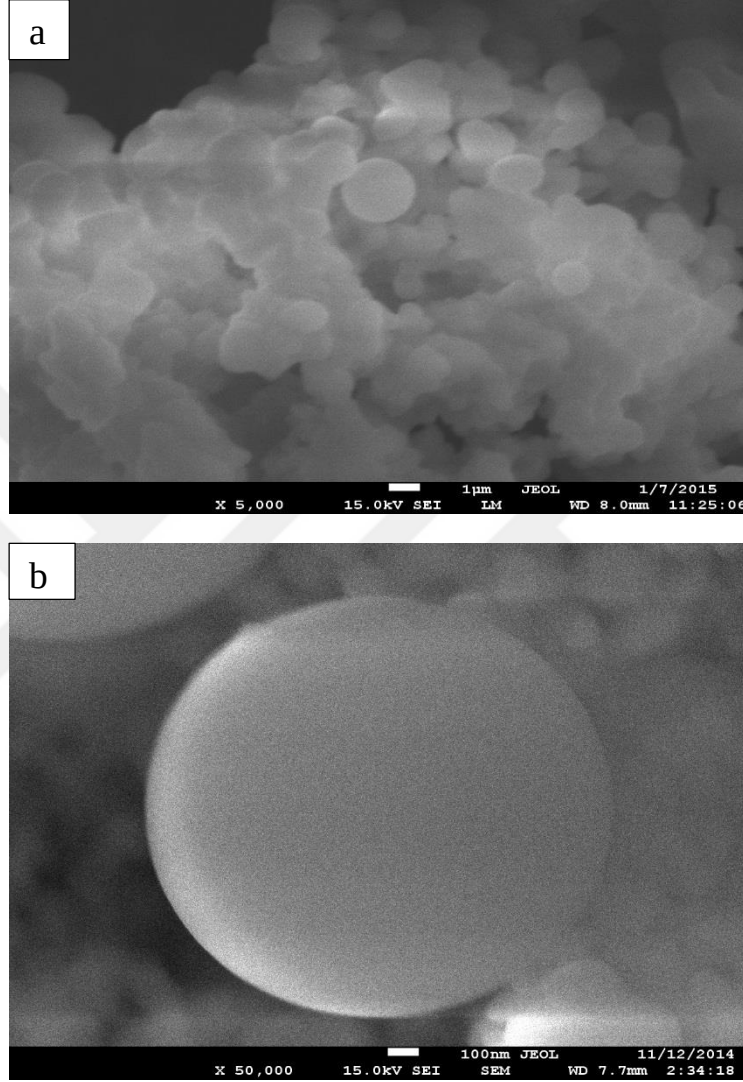
Şekil 5. 63. 0.5 ml kekik özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikanın SEM görüntüsü

Kullanılan özüt miktarları içinde rezenede olduğu gibi sadece 0.5 ml ile hazırlanan partikülde bezeme gerçekleşmiş diğerlerinde ise gerçekleşmemiştir. Bunun nedeninin ise gümüşün indirgenmesinde kullanılan bitki özütünde bulunan yoğun organik maddelerin olduğu ve etanol ortamında bezemeyi engellediği düşünülmektedir.



Şekil 5.64. 0.5 ml kekik özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikanın SEM-EDS analiz değerleri

Kekik özütü ile elde edilen $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partikülüne ait SEM görüntüleri Şekil 5.65.'de verilmiştir. 5000 ve 50.000 büyütmede ki bu SEM görüntülerinde aktifleştirilmemiş silikanın üzerinde Ag NP'i görülmemektedir. Bu da etanol ortamında bezemenin gerçekleşmediğini doğrulamaktadır.

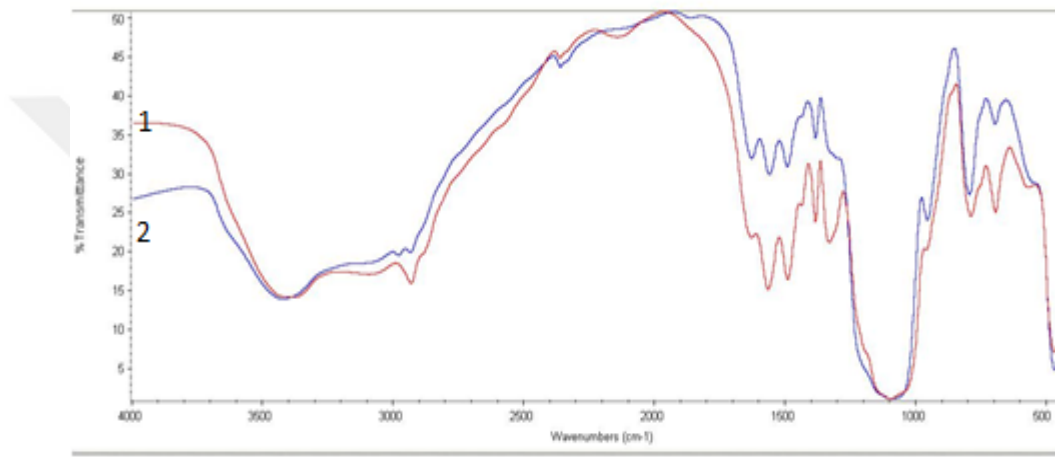


Şekil 5.65. Kekik özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli silikanın SEM görüntüleri (a), (b)

5.3.2.2.2. Etanolde hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin FTIR analiz bulguları

Etanol ortamında 0.5 ml kekik ve rezene özütü ile hazırlanmış Ag NP bezeli aktif silikaların FTIR spektrumları Şekil 5.66.'da verilmiştir. Daha önceki bölümlerde silikada 800 cm^{-1} 'de Si-OH bağı titreşim piki spektrumları, 1108 ve 953 cm^{-1} 'de Si-O-Si bağının ait piki, 480 cm^{-1} 'de ise Si-O germe ve bükme piki görülmüştü. Burada sentezlenen $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerine ait spektrumda (Şekil 5.66.) bu piklerin sağa

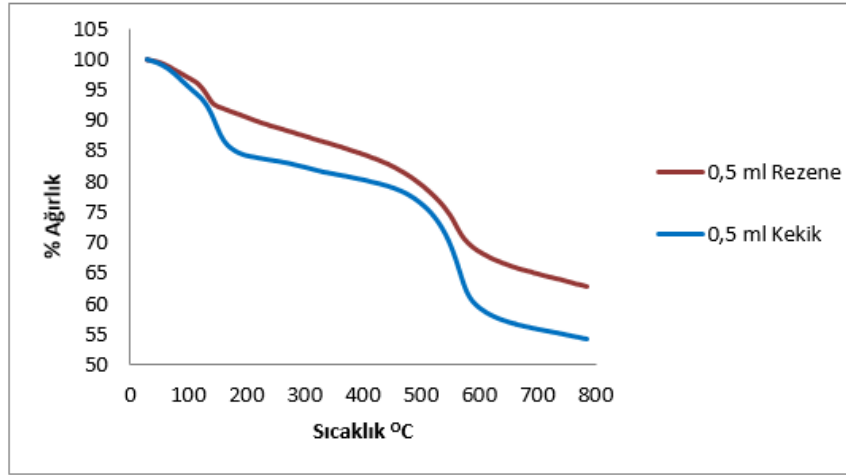
kayarak Si-O-Si bağı 1100 ve 800 cm^{-1} 'de, Si-OH bağı titreşim pikinin 700 cm^{-1} 'de görülmesi gümüşün yüzeye bezendiğini göstermektedir. Ayrıca silika yüzeyine bağlı gümüş nanoparçacıklarına ait pik 1400 cm^{-1} ' de ortaya çıkmıştır (Gnana kumar vd., 2009). 1500-1600 cm^{-1} 'deki keskin pikler ise kekik ve rezeneden kaynaklanan organik moleküllerde bulunan benzen halkasındaki -C=C çift bağ gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2850 cm^{-1} -C-H simetri ve asimetrik gerilme pikleri, 3420 cm^{-1} de etanolden ve ortamdaki sudan kaynaklanan -OH bağına ait pikler görülmektedir (Yin vd., 2012).



Şekil 5.66. (1) 0.5 ml kekik özütü (2) 0.5 ml rezene özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikaların FTIR spektrumları

5.3.2.2.3. Etanolde hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin TGA analiz bulguları

0.5 ml kekik ve rezene özütü kullanılarak hazırlanan gümüş bezeli aktif silikanın TGA eğrileri (Şekil 5.67.) incelendiğinde iki aşamada bozunma olduğu görülmektedir. Birinci aşamada (100-200 $^{\circ}\text{C}$) gerçekleşen kütle kaybının fiziksel olarak adsorplanan suya ve etanolün buharlaşmasına ait olduğu, ikinci aşamada (500-600 $^{\circ}\text{C}$) gerçekleşen kütle kaybının ise silanol grupların buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Rezene özütü kullanılarak hazırlanan aktif silikaya ait partikülde bozunma sonucu kütleinin % 70'inin, kekik özütü kullanılarak hazırlanan aktif silikada ise % 45'inin kaldığı görülmüştür. Aradaki bu fark yüzeyde tutulan su molekülleri ve farklı organik grupların buharlaşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.67. 0.5 ml kekik ve rezene özütü ile hazırlanan Ag NP bezeli aktif silikaların TGA eğrileri

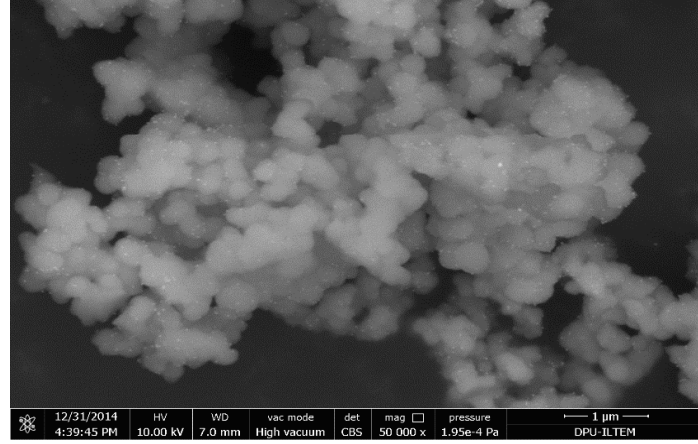
5.3.2.3. Farklı silanlar (APTMS, CPTMS, APTES, MPTES) kullanılarak hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin karakterizasyonu

Bu çalışmada silika partiküllerinin yüzeyinin gümüşle bezenmesi için modifikasyon işlemi 3- Aminipropil tri metoksisilan (APTMS) ile yapılmıştır. Bu aşamada silikanının modifikasyonu 3- Aminipropil tri metoksisilan (APTMS) yanında farklı silan grupları (3- Aminipropil tri etoksisilan (APTES), 3- Kloropropil tri metoksisilan (CPTMS) ve 3-Merkaptopropil tri etoksisilan (MPTES)) ile de yapılmıştır. Elde edilen partiküllerin SEM, FTIR, TGA, XRD analizlerine ait bulgular aşağıda tartışılmıştır.

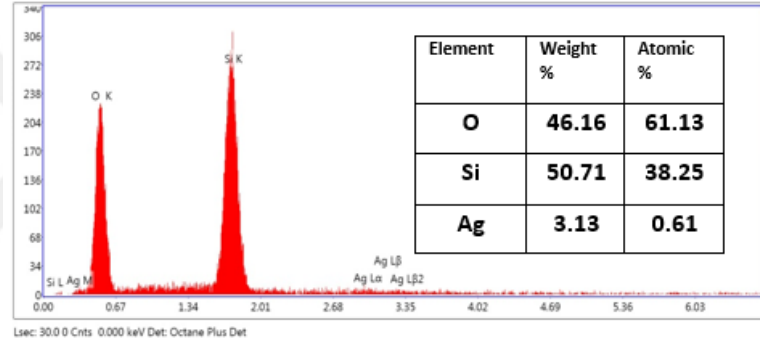
5.3.2.3.1. Farklı silanlarla hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin SEM, SEM-EDS analiz bulguları

Farklı silan gruplarıyla elde edilen $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerine ait SEM, SEM-EDS görüntüleri ve elementel analiz haritaları (EDAX) şekil 5.68.-5.73. verilmiştir. Her üç silan için de bezemenin gerçekleştiği bu analiz görüntülerinden kalitatif ve kantitatif olarak da doğrulanmıştır. APTES ile yapılan bezemede (Şekil 5.69.) yüzeydeki gümüşe ait atom yüzdesi % 0.61, MPTES ile yapılan bezemede (Şekil 5.73.) % 13.94, APTMS ile yapılan bezemede (Şekil 5.33.) % 0.70, CPTMS ile yapılan bezemede (Şekil 5.71.) ise % 71.09 olup hepsinden daha fazla çıkmıştır. Bu değer, yüzeyde iyi

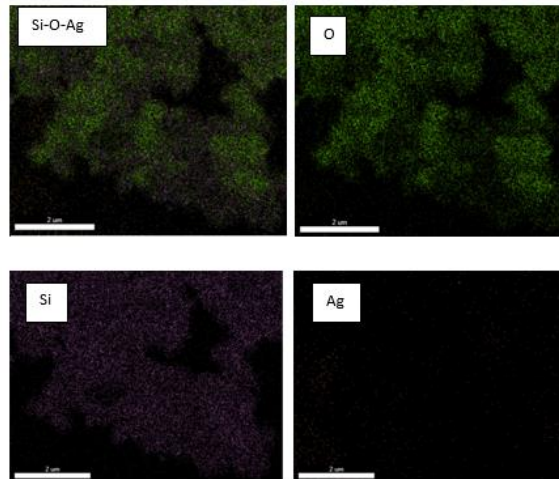
bir verimle bezemenin gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda TGA ve XRD analiz sonuçları da CPTMS ile yapılan bu bezemeyi desteklemektedir.



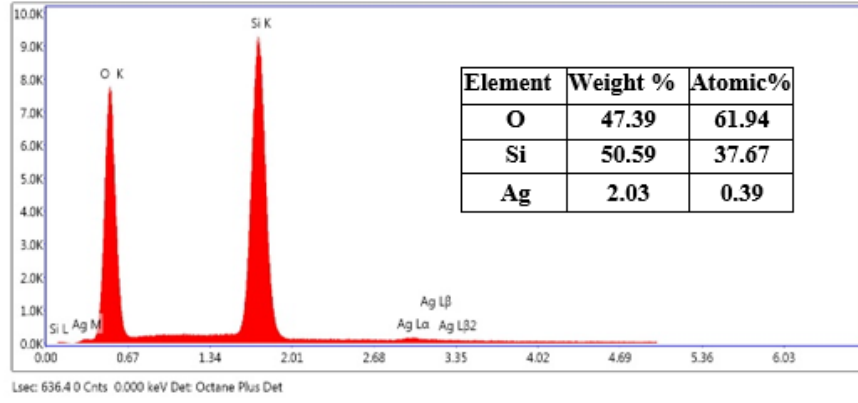
şekil 5.68. APTES ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın SEM görüntüleri



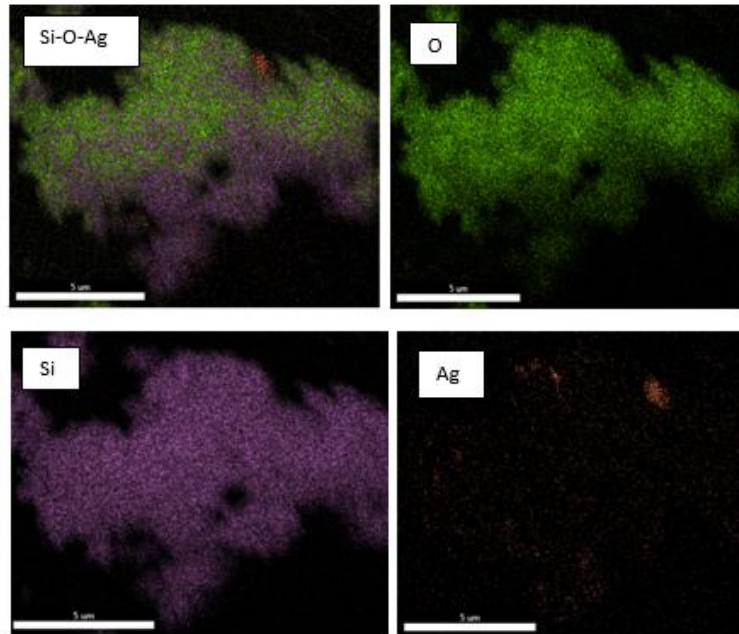
şekil 5.69. APTES ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın SEM-EDS analizi değerleri



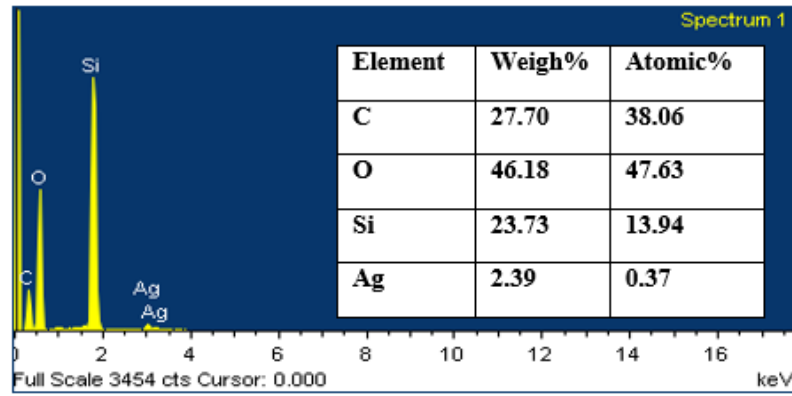
şekil 5. 70. CPTMS ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın EDAX görüntüleri



Şekil 5.71. CPTMS ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın SEM –EDS analiz değerleri



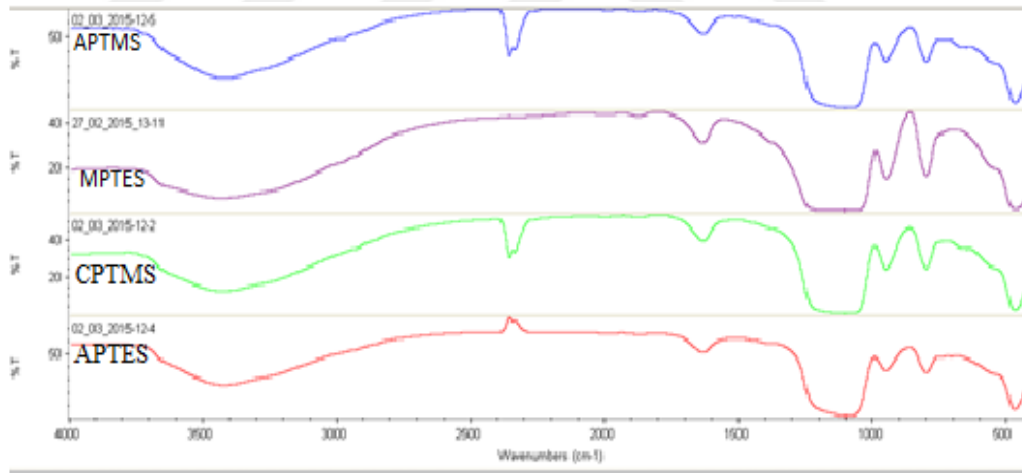
Şekil 5.72. MPTES ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın EDAX görüntüsü



Şekil 5.73. MPTES ile modifiye edilmiş gümüş bezeli silikanın SEM-EDS analiz değerleri

5.3.2.3.2. Farklı silanlarla hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin FTIR analiz bulguları

Farklı silan bileşikleri ile (APTMS, CPTMS, APTES, MPTES) yapılan bezeme işleminden sonra elde edilen SiO₂@Ag partiküllerinin FTIR analizleri yapılmış ve spektrumlar şekil 5.74.'de verilmiştir. Bu spektrumlar arasında önemli oranda bir farklılık gözlenmemiştir. Her bir spektrumda 3423 cm⁻¹'de -OH germe titreşim piki, 2900 cm⁻¹'de simetrik ve asimetrik CH₂ gerilme titreşim bantları, 1650 cm⁻¹'de silikanın atmosferden absorbe ettiği nemi gösteren silikaya ait tipik pik , 1108 cm⁻¹'de Si-O-Si asimetrik germe titreşim bandı, 950 cm⁻¹'de Si-O-Si simetrik eğilme titreşim bandı, 800 cm⁻¹ ve 470 cm⁻¹'de Si-OH simetrik eğilme, gerilme titreşim piki görülmektedir. Bu spektrumlardaki tek farklılık MPTES ile yapılan partiküle ait spektrumda ortaya çıkmış, 2400 cm⁻¹'de çıkması beklenen Si-H ve -SH piklerinin bu spektrumda kaybolduğu ve bunun birbirlerini engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (Gübbük vd., 2006; Demetgül, 2008; Park vd., 2011; Marjanović vd., 2013).



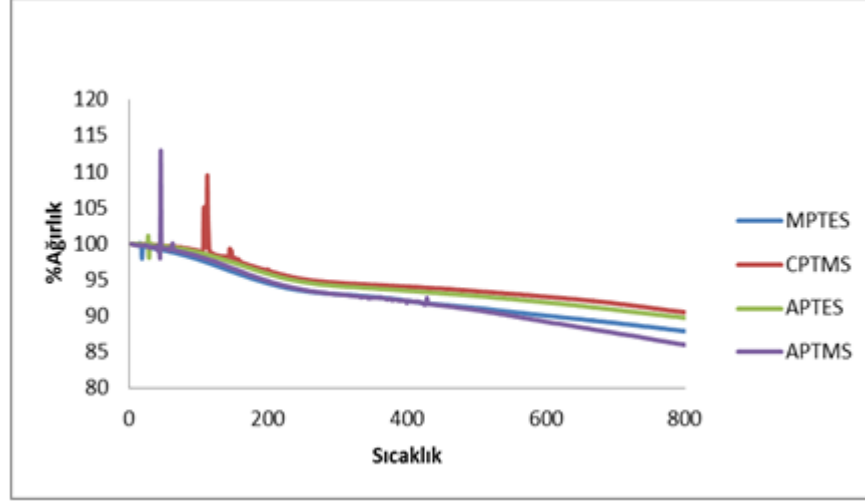
Şekil 5.74. Farklı silanlarla bezeli silikaların FTIR spektrumları

5.3.2.3.3. Farklı silanlarla hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin TGA analiz bulguları

Farklı silan bileşikleri (APTMS, CPTMS, APTES, MPTES) kullanılarak hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin karakterizasyonunda TGA analizleri yapılmış ve TGA

eğrileri şekil 5.75.'te verilmiştir. Tüm partiküllerde bozunma 200-300°C arasında gerçekleşmiş ve daha sonra sabit bir şekilde devam etmiştir.

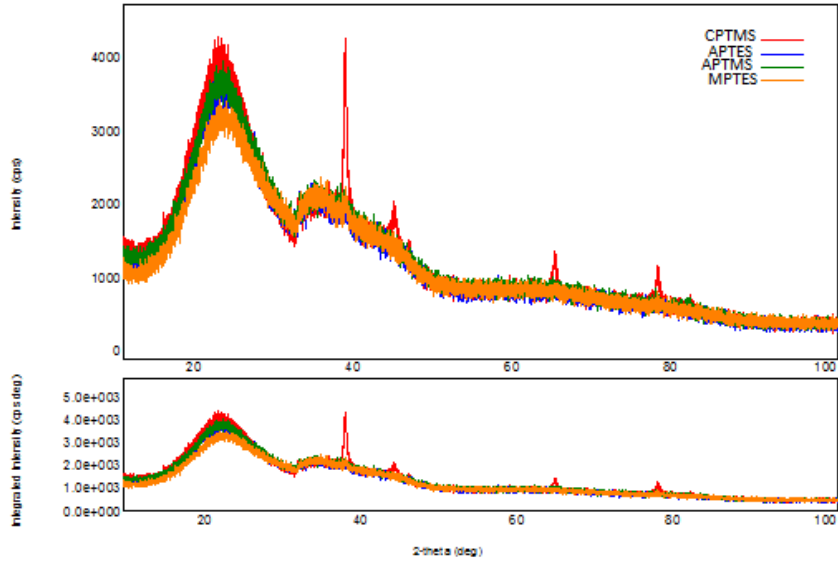
CPTMS ile hazırlanan partikülden geriye kalan kütle % 93, APTES için % 92, MPTES için % 90, APTMS için % 88 olduğu görülmüştür. Elde edilen partiküllerin kalan yüzdeleri birbirine yakın olmakla birlikte en yüksek miktarın CPTMS ile elde edilen partiküle ait olduğu ve SEM, EDS bulgularını doğrulamaktadır.



Şekil 5.75. Farklı silanlarla bezeli silikaların TGA eğrileri

5.3.2.3.4. Farklı silanlarla hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin XRD analizleri

Şekil 5.76.'da farklı silanlar (APTMS, CPTMS, APTES, MPTES) kullanılarak hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin XRD spektrumları üst üste çakıştırılarak bir arada gösterilmiştir. Farklı silanlar kullanılarak hazırlanan partiküllerin XRD spektrumlarına ait piklerin aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.76. Farklı silanlarla modifiye edilmiş gümüş bezeli silikaların XRD spektrumları

Bu spektrumlarda 22° deki büyük pik silikaya, 35° deki yayvan pik ise modifiye silikaya, 38°, 44°, 68°, 79° çıkan pikler Ag'ye aittir. CPTMS ile yapılan bezemede ise Ag'ye ait pikler daha keskin çıkmıştır. Pikin daha keskin çıkması yüzeye tutunan gümüş miktarının çokluğunu ve gümüşün kristal bir yapıda olduğunu göstermektedir (Theivasanthi ve Alagar, 2012).

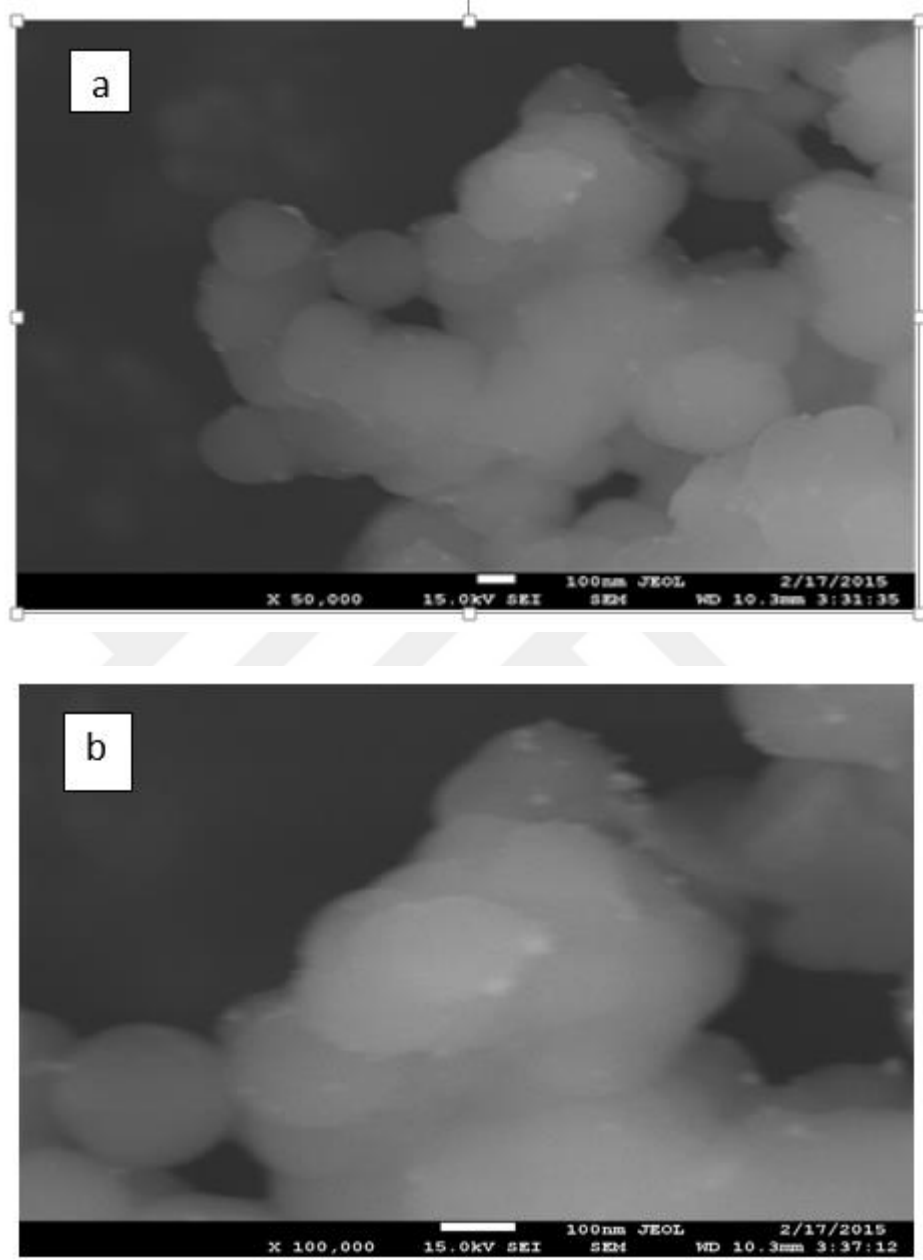
5.3.2.4. Ag^0 (indirgenmiş gümüş) ile hazırlanan $SiO_2@Ag$ partiküllerinin karakterisasyonu

Daha önceki bölümde (bölüm 3.4.4.1) silikanın Ag^+ iyonlarıyla bezenip sonra indirgenmesi anlatılmıştı. Bu bölümde ise gümüş önce indirgenmiş daha sonra APTMS ile modifiye edilen silika partiküllerine bezeme işlemi gerçekleştirilmiştir. $SiO_2@Ag$ partiküllerinin bu yöntemle sentezleri gerçekleştirilmiş ve SEM, SEM-EDS, FTIR, TGA ve XRD analizleri yapılmış, bulgular aşağıda tartışılmıştır.

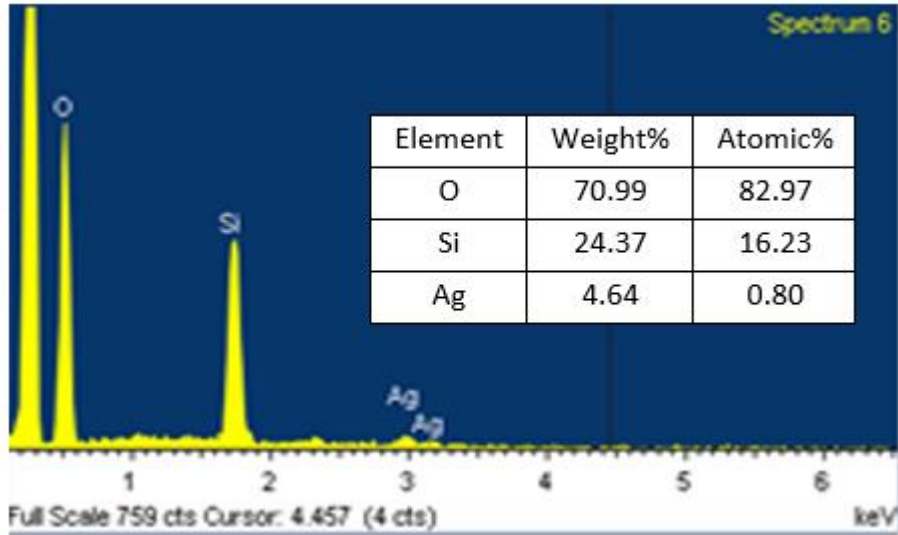
5.3.2.4.1. Ag^0 ile hazırlanan $SiO_2@Ag$ partiküllerinin SEM ve SEM-EDS analiz bulguları

Ag^0 ile bezenmiş silikanın SEM ve EDS analizleri yapılmış ve şekil 5.77.- 5.78'de gösterilmiştir. 50.000 ve 100.000 büyütmedeki SEM görüntülerinden bezemenin

başarıyla gerçekleştiği görülmektedir. Bu görüntülerden gümüş partiküllerinin açık bir biçimde silika yüzeyine dağıldığı görülmüş ve bu gözlem EDS bulgularıyla (Şekil 5.78.) da doğrulanmıştır.



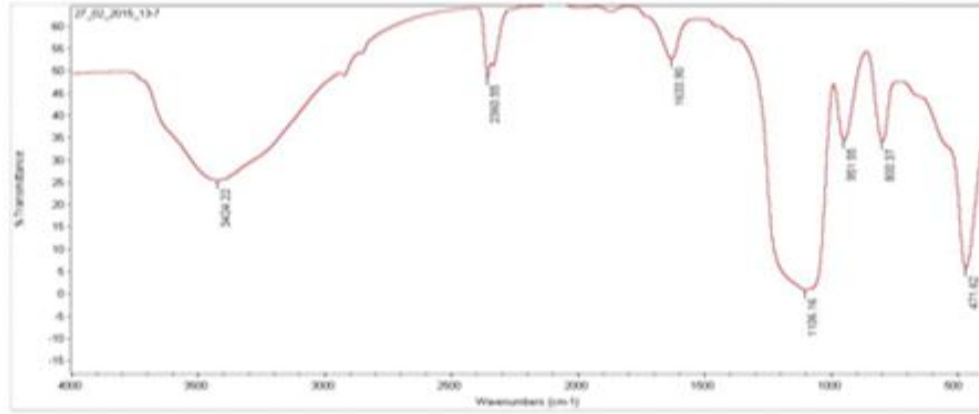
Şekil 5. 77. Ag⁰ ile bezenen silikanın SEM görüntüsü (a), (b)



Şekil 5. 78. Ag⁰ ile bezenen silikanın SEM-EDS görüntüleri

5.3.2.4.2. Ag⁰ ile hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerin FTIR analiz bulguları

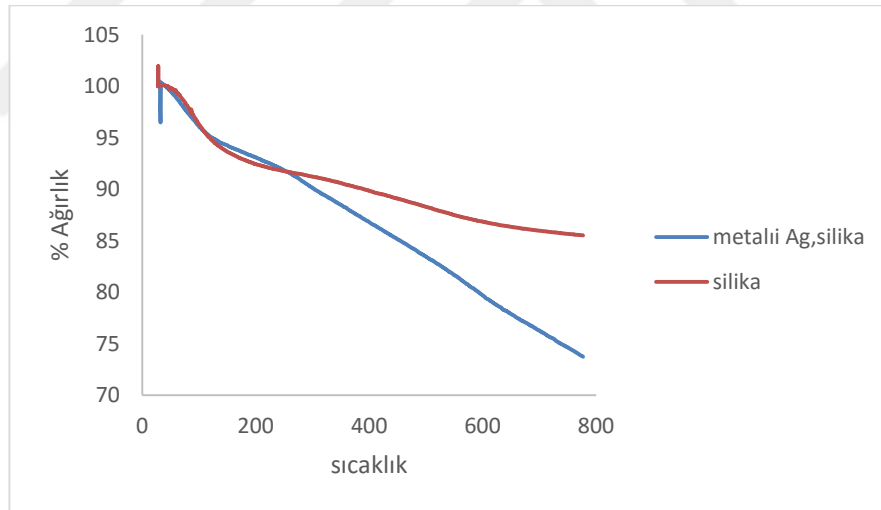
İndirgenmiş gümüş kullanılarak suda doğrudan silikanın bezenmesi ile SiO₂@Ag partikülleri sentezlenmiş ve FTIR analizi yapılmıştır (şekil 5.79.). Ag⁰ ile bezenen SiO₂@Ag partiküllerin FTIR spektrumları, Ag⁺ ile bezenip indirgenen partiküllerin FTIR spektrumu ile hemen hemen benzer özellik gösterirken tek farklılık 3423 cm⁻¹'de görünen -OH germe titreşim pikinin bu partikülde sola kayarak 3434 cm⁻¹'de ortaya çıkmasıdır. Diğer piklerde bir farklılık oluşmamış, 2950 ve 2850 cm⁻¹'de simetrik ve asimetrik CH₂ gerilme titreşim bantları, 1650 cm⁻¹'de silikanın atmosferden absorbe ettiği nemi gösteren silikaya ait tipik pik, 1108 cm⁻¹'de Si-O-Si asimetrik germe titreşim bandı, 951 cm⁻¹'de Si-O-Si simetrik eğilme titreşim bandı, 800 cm⁻¹ ve 471 cm⁻¹'de Si-OH simetrik eğilme, gerilme titreşim pikleri bu spektrumda da görülmektedir. Spektrumlarda ki bu benzerlik bezemenin gerçekleştiğini doğrularken, farklılığın ise beklenildiği gibi silika üzerine bezenen gümüşün indirgenmiş gümüş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.79. Ag^0 ile bezenen silikanın FTIR spektrumu

5.3.2.4.3. Ag^0 ile hazırlanan $SiO_2@Ag$ partiküllerin TGA analiz bulguları

Ag^0 ile yapılan bezeme işleminde elde edilen $SiO_2@Ag$ partiküllerinin 0 ile 800°C’de azot gazı altında ki termal bozunma eğrisi Şekil 5.80.’de verilmiş ve saf silikanın TGA eğrisi ile de karşılaştırılmıştır.

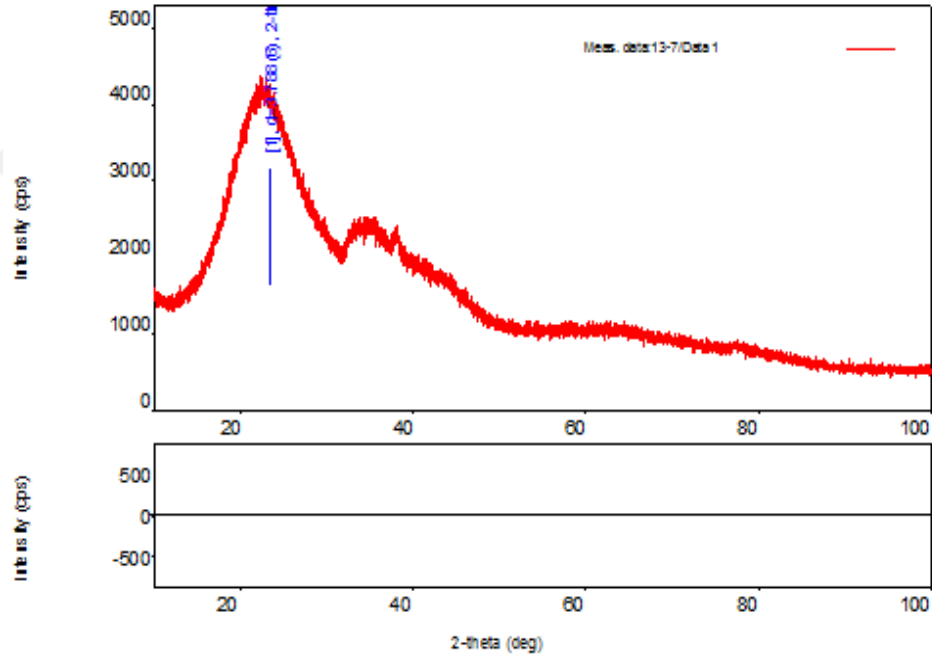


Şekil 5.80. Ag^0 ile bezenen silikanın TGA eğrisi

5.3.2.4.4. Ag^0 ile hazırlanan $SiO_2@Ag$ partiküllerin XRD analiz bulguları

Buna göre endotermik bozunma 100-150°C’de gerçekleşmiş olup yapıda % 27’lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Sıcaklığın 800°C’ye kadar artışıyla bozunmanın devam ediyor olması yapının içindeki bozunmanın devam ettiğini göstermektedir. Silikanın TGA eğrisi ile karşılaştırıldığında silikada geriye bozunmadan kalan yapının kütlesi % 8, $SiO_2@Ag$ partiküllerinde ise % 27’lik bir oranla yapının varlığını doğruladığı düşünülmektedir.

Şekil 5.81.’de Ag^0 ile yapılan bezemede elde edilen partiküllerin XRD spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda 38° de şiddeti küçük keskin pik silika yüzeyindeki gümüşe aittir. Theivasanthi ve Alagar, (2012) da yapmış oldukları çalışmada yüzeydeki gümüş miktarından ve gümüşün yapısından pikin şiddetinin değiştiğini belirtmişlerdir. Bu pikin (38°) silikanın yüzeyindeki gümüş varlığını ve bezemenin gerçekleştiğini doğruladığı düşünülmektedir.



Şekil 5.81. Ag^0 ile bezenen silikanın XRD spektrumu

5.1.5. SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin karakterizasyonu

Yeni, basit ve yeşil kimya ilkeleriyle uyumlu bir şekilde sentezlenen SiO₂@Ag partiküllerine fotokatalitik özellik kazandırılmak amacıyla TiO₂ ile kaplanmıştır. Titanyum dioksit yarıiletken bir malzemedir ve anataz fazı UV ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. Fotokataliz, ışık ile uyarılan bir katalizör varlığında organik moleküllerin parçalanarak su, karbondioksit ve mineral tuzlar gibi zararsız ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. UV ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite gösteren titanyum dioksitin kullanıldığı yöntemler klasik çevresel arıtma yöntemlerine göre en etkili alternatif yöntemlerdir (Baylan, 2011).

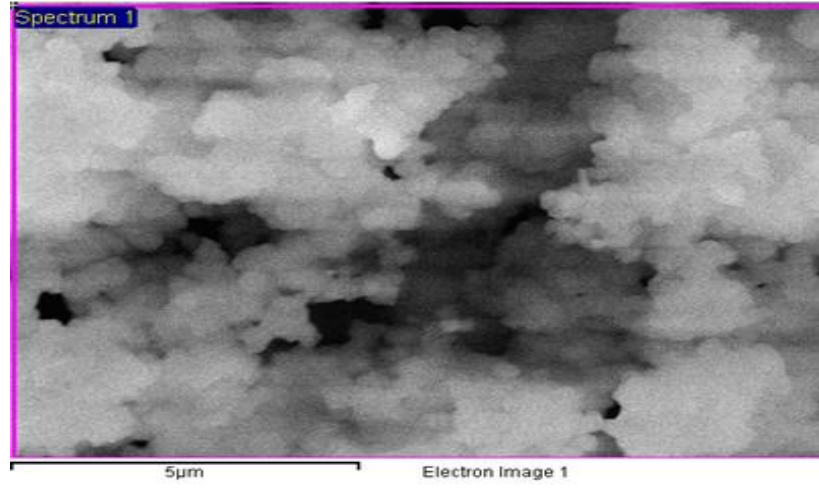
Bu çalışmada kaplama maddesi olarak TBT (Tetra bütül titanat) ve TiCl₄ (titanyum tetra klorür), bağlayıcı olarak ise PVP (polivinil pirolidin) ve CTAB (Setil Trimetil Amonyum Bromür) kullanılmıştır. Sentezlenen bu partiküller daha önceki bölümlerde olduğu gibi etanol ve su ortamında hazırlanmıştır. Hazırlanan SiO₂@Ag partikülleri üzerine TiO₂ kaplamasının gerçekleşip gerçekleşmediği SEM, SEM-EDS ve TEM analizleriyle izlenmiştir.

Su ve etanol ortamında başarıyla sentezlenen SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerin FTIR, TGA ve XRD analizleri karşılaştırmalı olarak yapılmış elde edilen bulgular aşağıda tartışılmıştır.

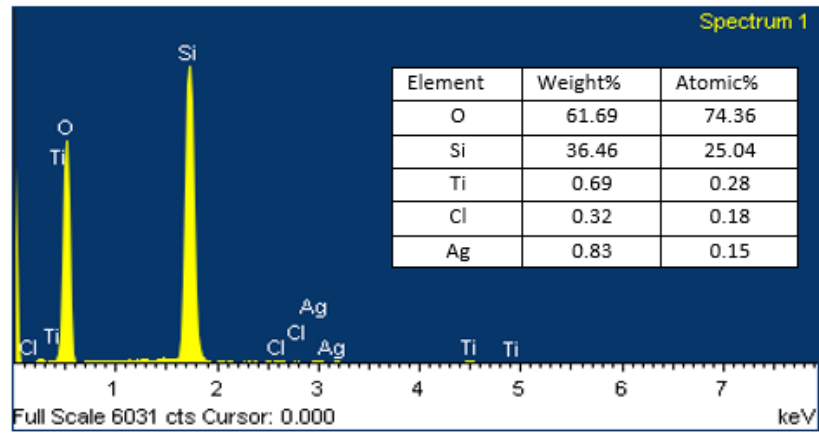
5.1.5.1. SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin SEM ve SEM-EDS analiz bulguları

Su ve etanol ortamında hazırlanan SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 5.82.-5.84.-5.86.'de gösterilmiştir. Bu görüntülerden kaplamanın gerçekleştiği açıkça gözlenemediği için tüm yüzey taranarak EDS analizleri yapılmış ve Şekil 5.83.–5.85. ve 5.87.'de verilmiştir. Yapılan bu EDS analizlerinden, yapıda ki Ti varlığı kaplamanın oluştuğunu göstermektedir (Yu vd., 2011).

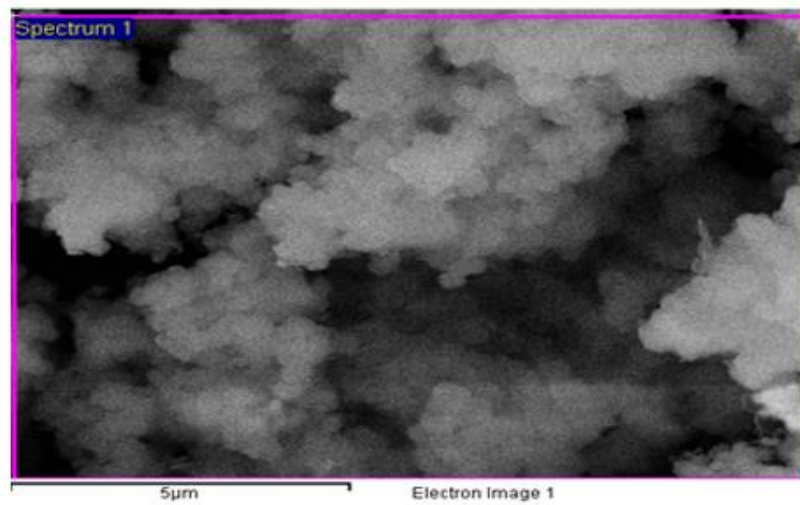
PVP kullanılarak suda sentezlenen partiküllerde Ti atom yüzdesi 1.16, etanolde ise 0.28 olarak tespit edilmiştir. CTAB kullanılarak suda sentezlenen partikülde Ti atom yüzdesi ise 0.52'dir. Suda PVP ile yapılan kaplamada Ti oranının diğerlerine göre daha yüksek olması kaplamanın daha iyi bir verimle gerçekleştiğini, ayrıca yeşil kimya ilkeleriyle uyumu sağlaması bakımından önemini göstermektedir.



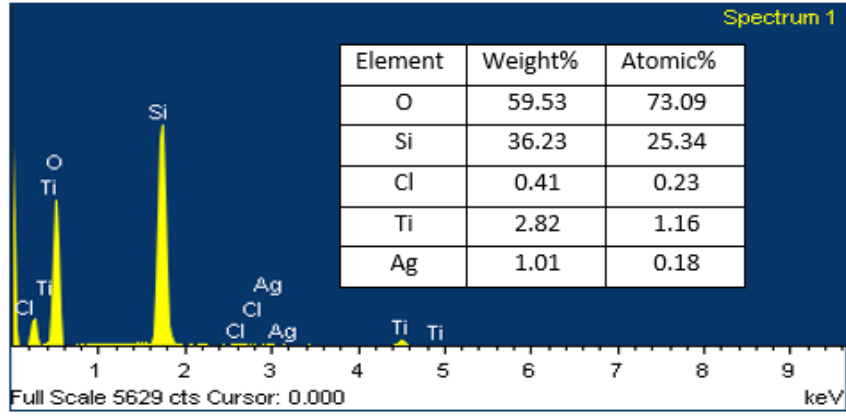
Şekil 5. 82. Etanolde PVP ile hazırlanan SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin SEM-EDS görüntüsü



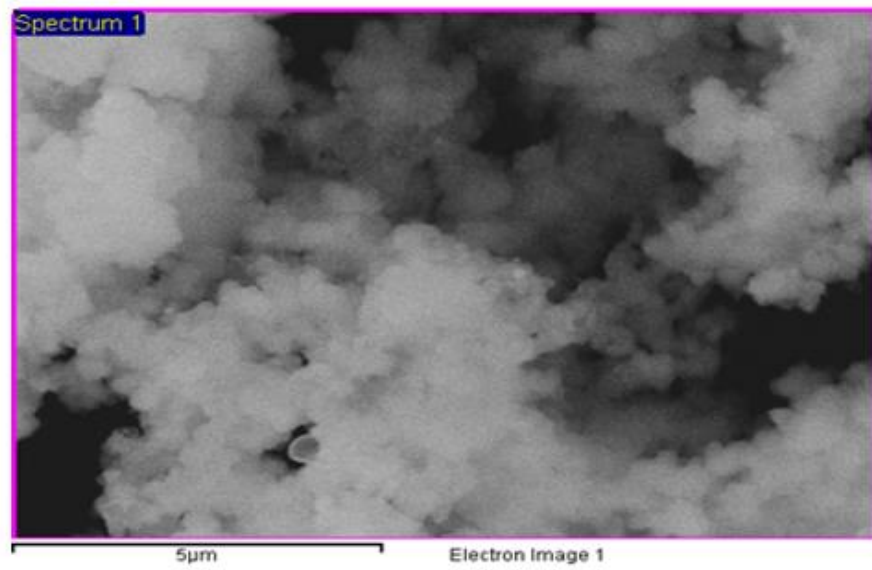
Şekil 5.83. Etanolde PVP ile hazırlanan SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin SEM-EDS analizi



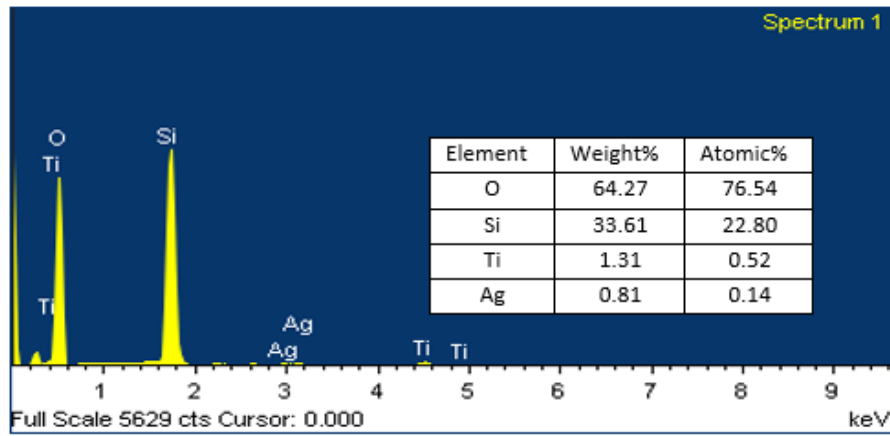
Şekil 5.84. Suda PVP ile hazırlanan SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin SEM-EDS görüntüsü



Şekil 5.85. Suda PVP ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin SEM-EDS analizi



Şekil 5.86. Suda CTAB ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin SEM-EDS görüntüsü



Şekil 5. 87. Suda CTAB ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin SEM-EDS analizi

5.1.5.2. $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TEM bulguları

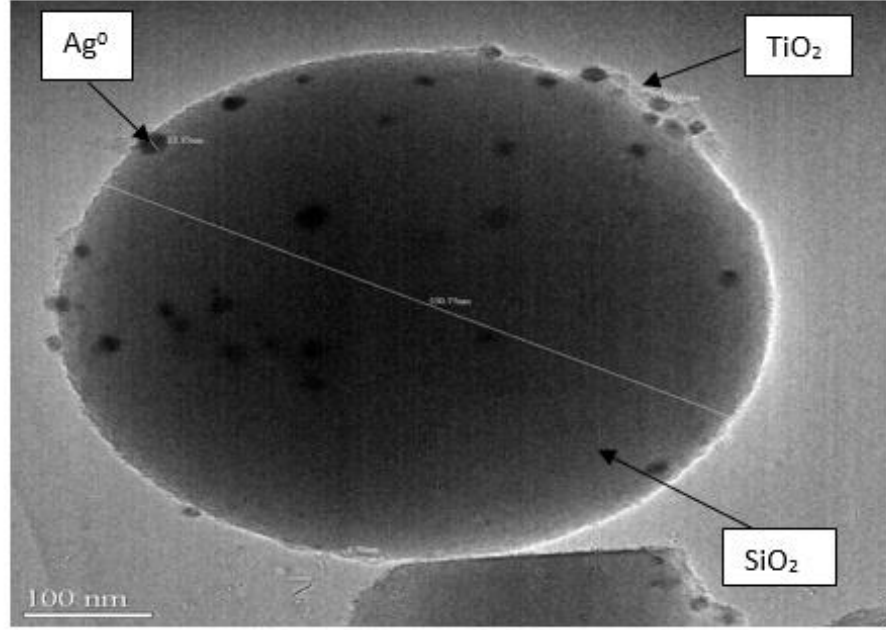
TiO_2 ile kaplanarak oluşan $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin Şekil 5.88.-5.90.'de gösterilmiştir. Bu TEM görüntülerinden (Şekil 5.89.) suda PVP ile hazırlanan partiküllerin en iyi verimle başarıyla gerçekleştiği açıkça görülmüştür. Suda PVP ile hazırlanan partikülün çapı yaklaşık 150-250 nm olup kabuk kalınlığı 10-15 nm'dir. CTAB ile hazırlanan partikülün çapı ise ~150 nm olup kabuk kalınlığı 7-10 nm, etanolde PVP ile kaplanmış partikülün çapı ise 550 nm olup kabuk kalınlığı 7-9 nm arasında değişmektedir. Bu analiz sonucu SEM-EDS bulgularıyla da örtüşmekte ve doğrulamaktadır.

5.1.5.3. $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin FTIR analiz bulguları

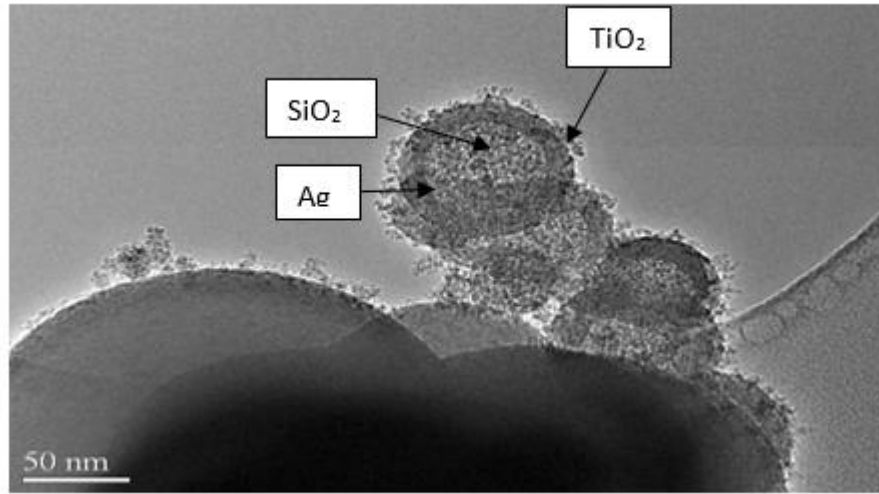
$\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin FTIR spektrumu Şekil 5.91.'de verilmiştir. $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin spektrumuyla (Şekil 5.92.) karşılaştırılarak burada tartışılmıştır. 800 cm^{-1} 'de Si-O-Si bağları, 950 cm^{-1} 'de Si-OH bağları, 1634 cm^{-1} 'de silika tarafından tutulan su moleküllerine ait H-O-H pikleri görülmektedir. 1108 cm^{-1} 'de tetrahedral silika bağları, $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinde 1063 cm^{-1} 'ye, CH_2 gerilme titreşimlerine ait pikler 2850 ve 2950 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken bu partiküllerde piklerin 2800 ve 2900 cm^{-1} 'ye kaydığı görülmektedir. Ayrıca 2360 cm^{-1} 'de Si-H orta şiddette gerilme titreşimlerinin kaplama sonrası değiştiği görülmektedir. Bu değişim ve kaymalar TiO_2 ile kaplamanın gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Hsieh vd., 2010).

$\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partikülleri eldesinde su ve etanol ortamında PVP ve CTAB kullanılarak alınan üç spektrum Şekil 5.93.'de karşılaştırmalı olarak bir arada verilmiştir. Bu spektrumlarda kullanılan çözücünün (su, etanol) ve bağlayıcının (PVP, CTAB) türüne bağlı olarak bazı piklerin şiddet ve frekanslarında değişim olduğu görülmektedir. Bu üç spektrumda da Si-O-Si bağlarına ait gerilme titreşim pikleri 1040- 1080 cm^{-1} 'de aralığında gözlenmektedir. PVP kullanılarak hazırlanan partiküllerde 1874 cm^{-1} 'de görülen pik CTAB kullanıldığında şiddeti oldukça azalmıştır. Su ortamında hazırlanan partiküllerde 2360 cm^{-1} 'de görülen orta şiddette gerilme titreşimlerine ait Si-H piki etanol ortamında hazırlanan partiküllerde

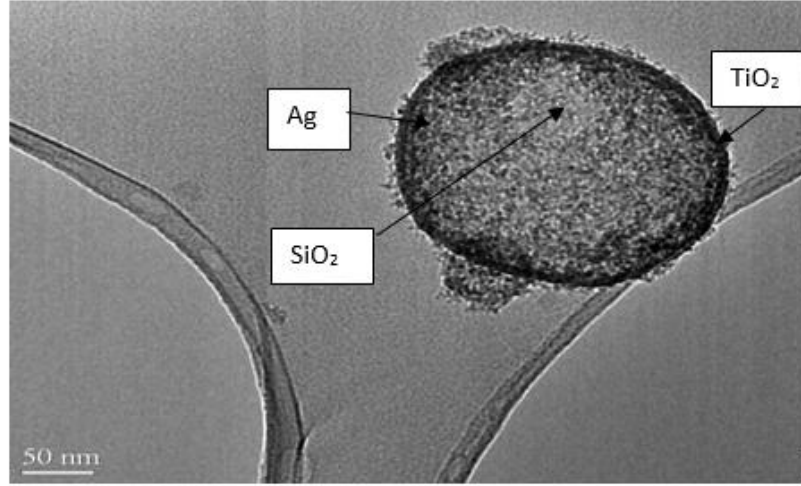
kaybolmaktadır. Bu değişimler diğer verilerle birlikte kaplamanın geręekleştiiğini desteklemektedir.



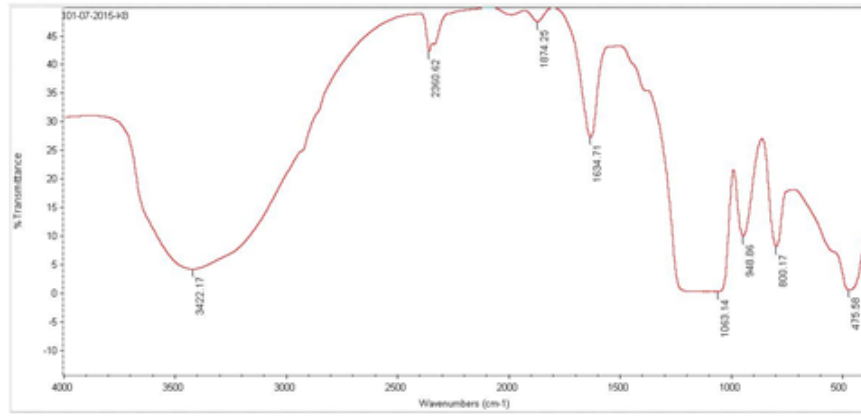
Şekil 5.88. Etanolde PVP ile sentezlenen $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TEM görüntüsü



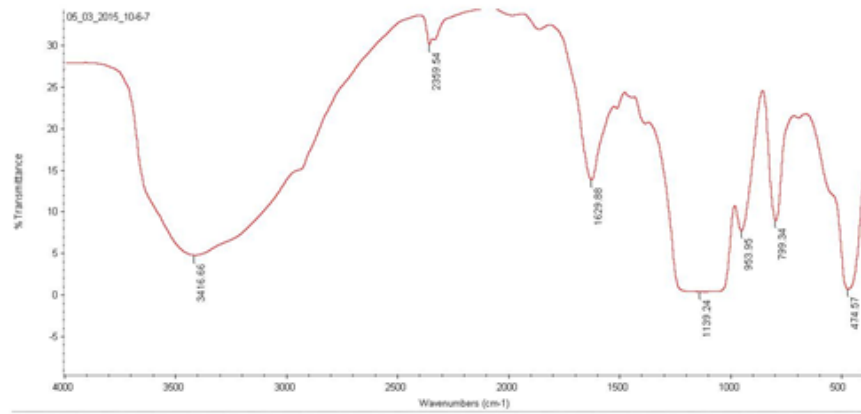
Şekil 5.89. Suda PVP ile sentezlenen $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TEM görüntüsü



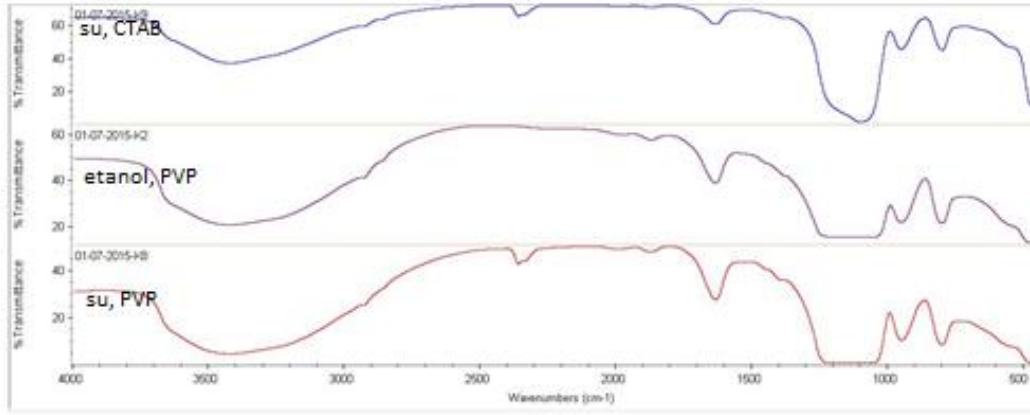
Şekil 5.90. Suda CTAB ile sentezlenen $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TEM görüntüsü



Şekil 5.91. $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin FTIR spektrumu



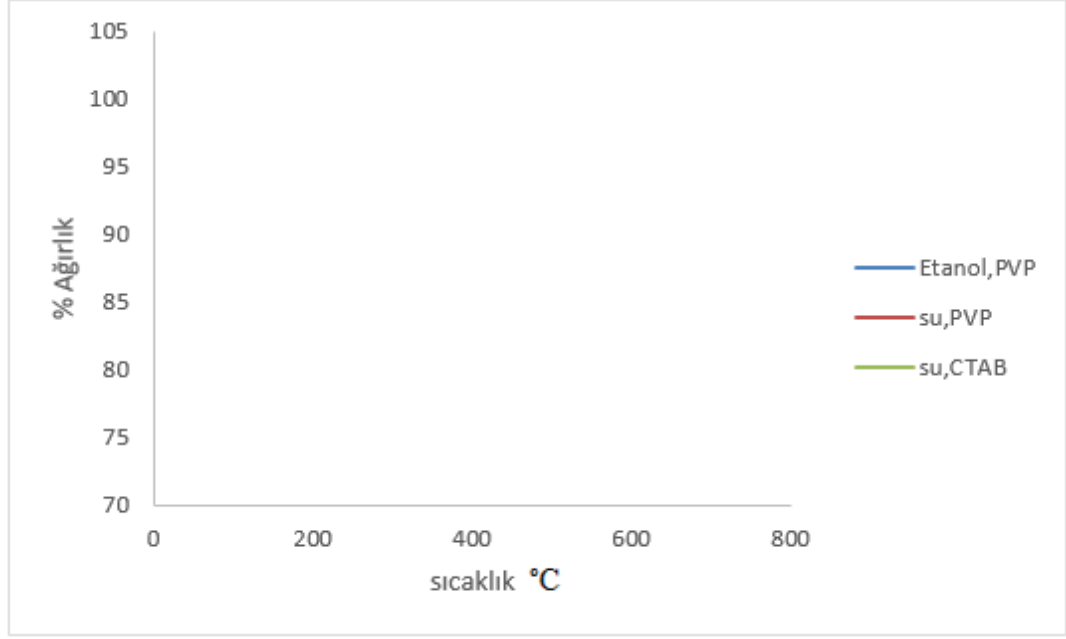
Şekil 5.92. $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin FTIR spektrumu



Şekil 5. 93. Farklı ortamlarda sentezlenen SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin FTIR spektrumları

5.1.5.4. SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin TGA analiz bulguları

Normal oda koşullarında sentezlenen SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin TGA eğrileri Şekil 5.94.'de verilmiştir. Partiküllerin termal davranışları azot gazı altında 30°C – 800°C aralığında gözlenmiştir. Her üç partikülde de bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Birinci aşamada (100-150⁰C) gerçekleşen kütle kaybının fiziksel olarak adsorplanan su ve etanolün buharlaşmasından, ikinci aşamada (550-650⁰C) gerçekleşen kütle kaybının ise bağlayıcı olarak kullanılan organik grupların bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Geriye kalan yapıların kütle oranları suda PVP ile yapılan kaplamada % 80, CTAB ile yapılan kaplamada % 78, etanol ortamında PVP ile kaplanan partikülde ise % 74'tür. Sonuçlar her ne kadar birbirine yakın gibi gözüksede kütlece en az bozunanı yani en kararlı olanı suda PVP ile hazırlanan SiO₂@Ag@TiO₂ partikülüdür. Bu bulgular SEM-EDS ve TEM analizleriyle örtüşerek partikül yapısının doğruluğunu desteklemektedir.



Şekil 5.94. SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin TGA eğrileri

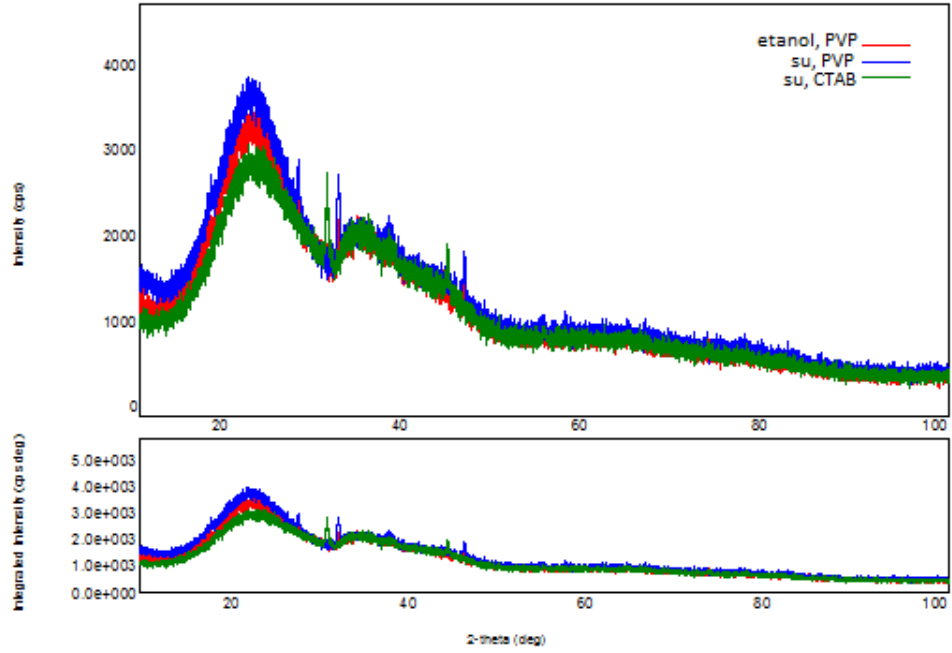
5.1.5.5. SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin XRD analiz bulguları

Farklı iki çözücü (su ve etanol) ve bağlayıcılarla (PVP ve CTAB) hazırlanan SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerlerin karşılaştırmalı spektrumları Şekil 5.95.'te, daha önceki bölümlerden buraya kadar sentezlenen partiküllerin karşılaştırmalı spektrumları ise Şekil 5.96.'te verilmiştir.

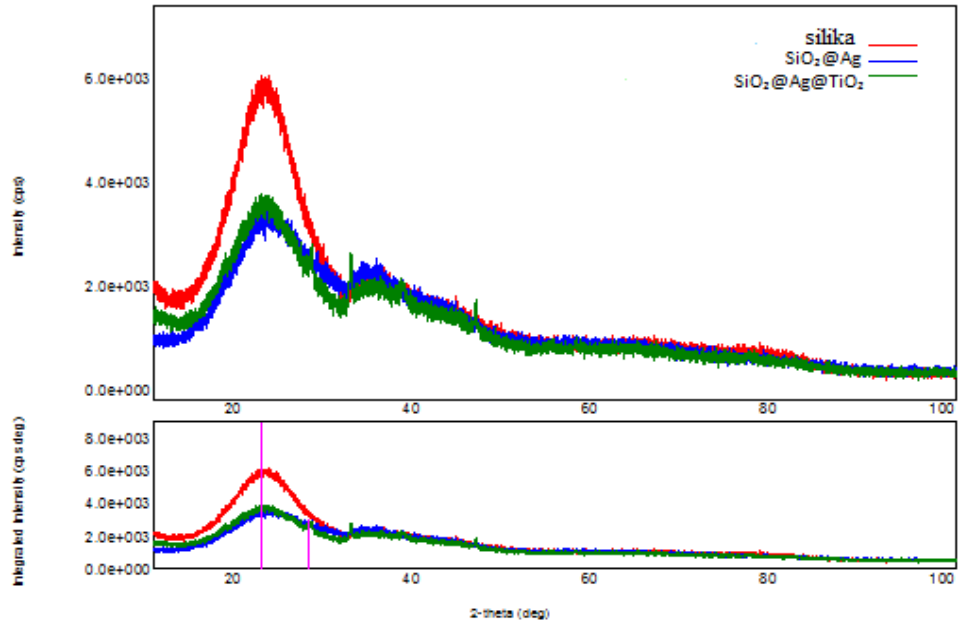
Şekil 5.95.'te su ve etanol ortamlarında sentezlenen SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerin XRD spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlar üst üste çakıştırılmış benzerlik ve farklılıklar burada tartışılmıştır. Her üç partikülde de çekirdek olan silika ya ait pikler benzer olup, 2 θ değerleri için 22°'de gözlenirken, TiO₂ ye ait pikler ise 25°, 38° ve 48° görülmektedir (Xiu vd., 2011; Bu vd., 2014). Suda PVP ile sentezlenen SiO₂@Ag@TiO₂ partikülünde Ti' ye ait keskin pikler gözlenirken, CTAB ile hazırlanan partikülde bu piklerin şiddetinin düştüğü, etanolde hazırlanan partiküllerin de ise piklerin şiddetinin daha da azaldığı açıkça görülmektedir. Bu bulgular SiO₂@Ag partiküllerinin yüzeyinde en iyi kaplamanın suda PVP ile hazırlanan kabuk olduğunu göstererek SEM-EDS ve TEM bulgularını da doğrulamaktadır.

Şekil 5.96.' te SiO₂@Ag@TiO₂ partikülleri ile SiO₂, SiO₂@Ag partiküllerine ait XRD spektrumları karşılaştırılarak verilmiştir. Bu spektrumlarda 22°'de çıkan silikaya ait

pikin Ag bezeli ve TiO_2 kaplı partiküllerde daha da yayvanlaştığı ve şiddetinin azaldığı görülmektedir. 38° 'de gümüşe ait pik ise titanyum kaplaması ile spektrumdaki belirginliği kaybolmuş onun yerine Ti piki almıştır. Ayrıca 25° ve 48° 'de Ti pikinin varlığı da kaplamanın gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.95. $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin XRD spektrumu



Şekil 5. 96. Silika, $\text{SiO}_2@\text{Ag}$, $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin karşılaştırmalı XRD spektrumu

5.2. Altın ile Yapılan Çalışmaların Bulguları

Bu bölümde daha önce Ag NP ile yapılan optimizasyon bulguları dikkate alınarak benzer çalışmalar Au NP için de yapılmıştır. Aşağıda Au NP lerin biyosentez ile eldesi, silikaya bezenmesi ve bu partiküllerin TiO₂ ile kaplanmasına ait bulgular ve tartışmalar yer almaktadır.

5.2.1. Altın nanopartiküller (Au NP)

Biyosentez ile indirgeme, maliyeti ucuz, basit, tekrarlanabilir ve çevreyle dost bir yöntem olduğundan literatürde çalışılmıştır. Son yıllarda biyosentez için bakteriler (Taheri Otaqsara, 2011), mantarlar (Pradhan vd., 2011) ve maya (Sathish Kumar et al., 2011) gibi birçok mikroorganizmalar kullanılmıştır. Bu mikroorganizmaların kullanımının nanopartikülün boyut dağılımına, şekline ve kristallik yapısına etkileri incelenmiştir (Narayanan ve Sakthivel, 2010). Altın nanopartiküllerin, biyomedikal, kataliz, biosensörleme, elektronik ve manyetik cihazlar gibi bir çok uygulama alanında kullanıldığı ve yararlı olduğu tespit edilmiştir (Gan vd., 2012).

Bu bölümde çeşitli bitki özütleri varlığında biyosentez ile altın nanopartikül üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümde (Bölüm 5.1.1) gümüşün indirgenmesinde birçok bitki özütü kullanılmış ve bunların optimizasyonu yapılmıştı. Altın nanopartikül eldesinde bu bitkiler içerisinde en iyi indirgeme yapan rezene (*Foeniculum vulgare*), anason (*Pimpinella anisum*), kekik (*Thymus vulgaris*) ve biberiye (*Rosmarinus officinalis*) özütleri kullanılmıştır. Bu bitkilerin indirgeme etkisi yüzey plazmon rezonans (SPR) ile UV-Vis spektrofotometresinde incelenmiş, biberiye (*Rosmarinus officinalis*) özütünün Au NP sentezin de en etkili özüt olduğu anlaşılmıştır. Altın nanotaneçikleri oluşumu 550 nm aralığında maksimum absorbans piki vermesiyle izlenmiş ve bu spektrumlar aşağıda verilmiştir.

5.2.1.1. Au NP' nin UV-Vis analiz bulguları

Au NP biyosentezle HAuCl₄ çözeltisinden çıkılarak elde edilmiştir. Altın nanopartiküllerin biyosentezinde HAuCl₄ çözeltisinin derişimi, bitki türleri ve

H₂AuCl₄/bitki özütü oranı parametreleri incelenmiştir. Optimum sentez koşulları belirlenerek bulgular Çizelge 5.3-5.7.'de verilmiştir. Bu çizelgede başarıyla sentezlenen partiküller '+' ile gösterilirken indirgemede sonuç vermeyenler '-' ile gösterilmiştir.

Çizelge 5.3.- 5.6. incelendiğinde en başarılı bulguların, biberiye ve zeytin karasuyu ile elde edildiği, en uygun H₂AuCl₄ çözeltisi derişiminin de 0.001 M olduğu görülmektedir. En uygun H₂AuCl₄/bitki özütü oranının da biberiye için 30 ml/4 ml, zeytin karasu için 30 ml/ 0.25ml olduğu belirlenmiştir. Bu verilere ait UV-Vis spektrumları (Şekil 5.97.-5.98.) aşağıda verilmiştir. Au NP' ye ait karakteristik maksimum dalga boyu 550 nm de çıkmış ve bunun literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Pandey vd., 2013; Suman vd., 2014,). İndirgenmenin gerçekleştiği, çözeltinin renginin değişimiyle de gözlenmiştir (Kumar vd., 2011). İndirgeme öncesi sarı olan altın çözeltisinin rengi Au NP'in yüzey plazmon rezonanslarından dolayı indirgeme sonrası mor renge dönüşmüştür (Krishnakantha ve Lokesh, 1993). Bu renk dönüşümlerine ait resimler aşağıdaki şekillerde (Şekil 5.97.-5.98.) verilmiştir.

Çizelge 5. 3. Kekik ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler

H₂AuCl₄ derişimi (M)	Kekik özütü (ml)	Sonuçlar
0.1	1	-
0.1	2	-
0.01	1	-
0.01	2	-
0.001	1	+
0.001	2	+
0.0001	1	-

Çizelge 5.4. Biberiye ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler

HAuCl ₄ derişimi (M)	Biberiye özütü oranı (ml)	Sonuçlar
0.1	1	-
0.1	2	-
0.01	1	-
0.01	2	-
0.001	1	+
0.001	1.5	+
0.001	2	+
0.001	2.5	+
0.001	3	+
0.001	3.5	+
0.001	4	+
0.001	5	-
0.0001	1	-

Çizelge 5.5. Rezene ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler

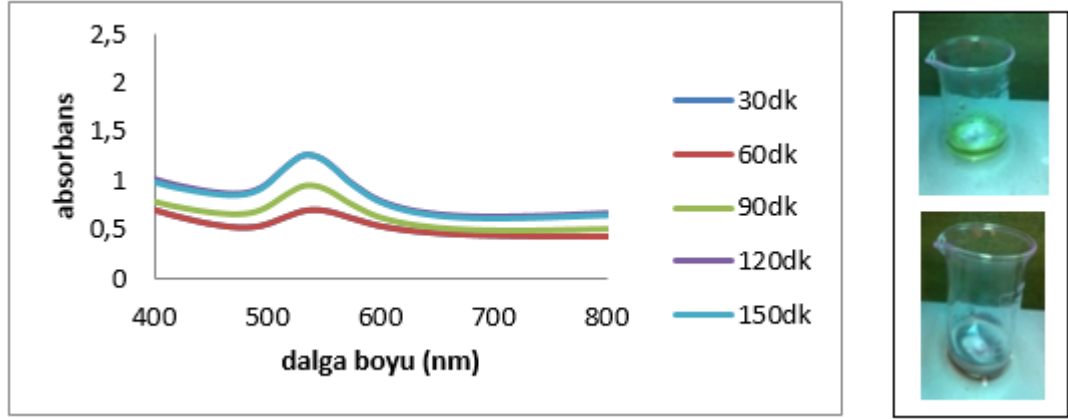
HAuCl ₄ derişimi (M)	Rezene özütü oranı (ml)	Sonuçlar
0.1	1	-
0.1	2	-
0.01	1	-
0.01	2	-
0.001	1	+
0.001	2	-
0.0001	1	-

Çizelge 5.6. Zeytin karasuyu ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler

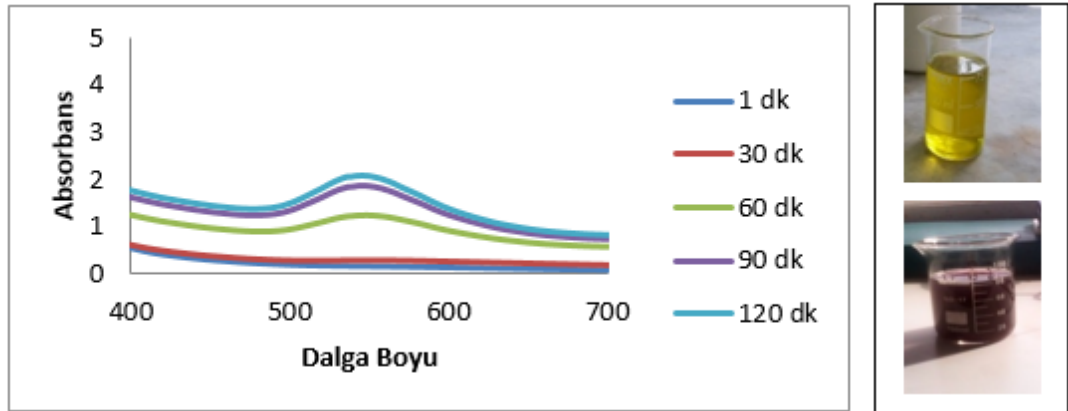
HAuCl ₄ derişimi (M)	Zeytin karasuyu (ml)	Sonuçlar
0.1	1	-
0.1	2	-
0.01	1	-
0.01	2	-
0.001	1	+
0.001	0.75	+
0.001	0.50	+
0.001	0.25	+
0.0001	1	-

Çizelge 5.7. Anason ile yapılan optimizasyon çalışmalarına ait veriler

H _{Au} Cl ₄ derişimi (M)	Anason özütü oranı (ml)	Sonuçlar
0.1	1	-
0.1	2	-
0.01	1	-
0.01	2	-
0.001	1	-
0.001	2	-
0.0001	1	-



Şekil 5.97. Au NP'nin (4 ml biberiye) UV spektrumu, 1. dakika ve 3. saatteki renk dönüşümleri

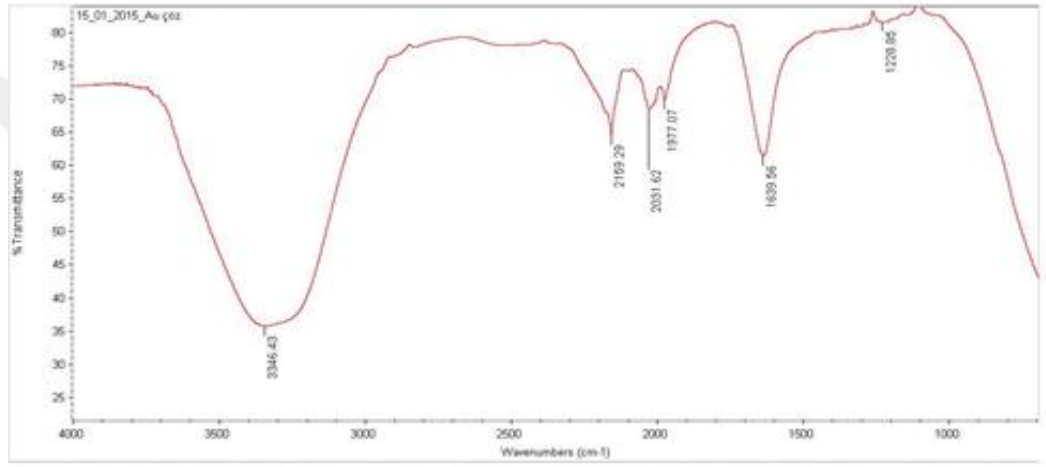


Şekil 5.98. Au NP'nin (0.25 ml zeytin karasuyu) UV spektrumu, 1. dakika ve 3. saatteki renk dönüşümleri

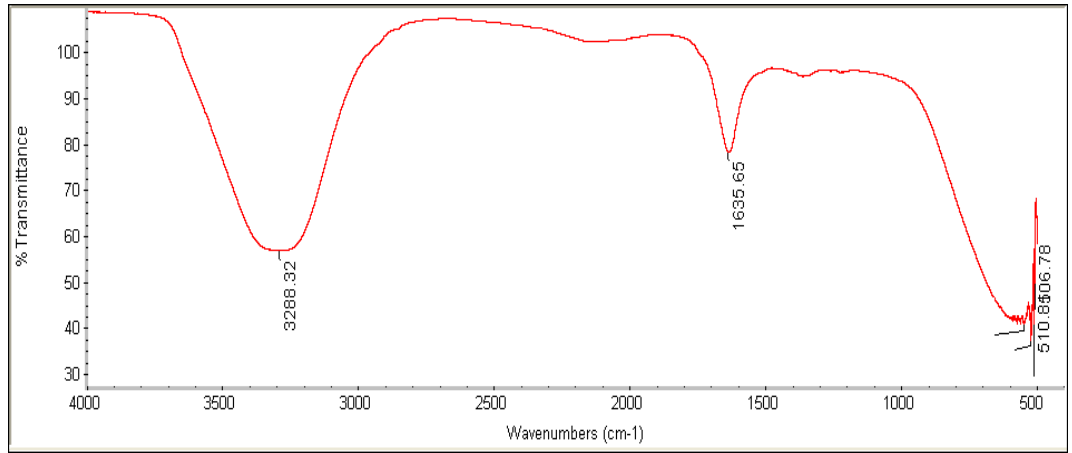
5.2.1.2. Au NP' nin FTIR analiz bulguları

Biberiye ile elde edilen Au NP' ne ait FTIR spektrumu Şekil 5.100.'de verilmiş ve bu spektrum 0.001 M H_{Au}Cl₄ çözeltisi spektrumu (Şekil 5.99.) ile karşılaştırılmıştır.

H₂SO₄ çözeltisine ait spektrumda 2160, 2050, 1900 cm⁻¹'de çıkan pikler biberiye özütü ile elde edilen Au NP'ye ait spektrumda kaybolduğu ve bunun da bitki özütündeki organik ve heterosiklik yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki spektrumda 1635 cm⁻¹'de görülen silikanın absorbe ettiği su molekülerine ait H-O-H gerilme titreşimi keskin pik şeklinde çıkmıştır (Kumar vd., 2011). H₂SO₄ çözeltisine ait spektrumunda 3370 cm⁻¹'de çıkan -OH hidroksil gerilme titreşimlerine ait pikin, Au NP spektrumunda 3280 cm⁻¹'ye kaydığı görülmüştür. Bu kaymanın polihidroksi aromatik bileşiklerdeki moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir (Paul vd., 2013; Zayed ve Eisa, 2014).



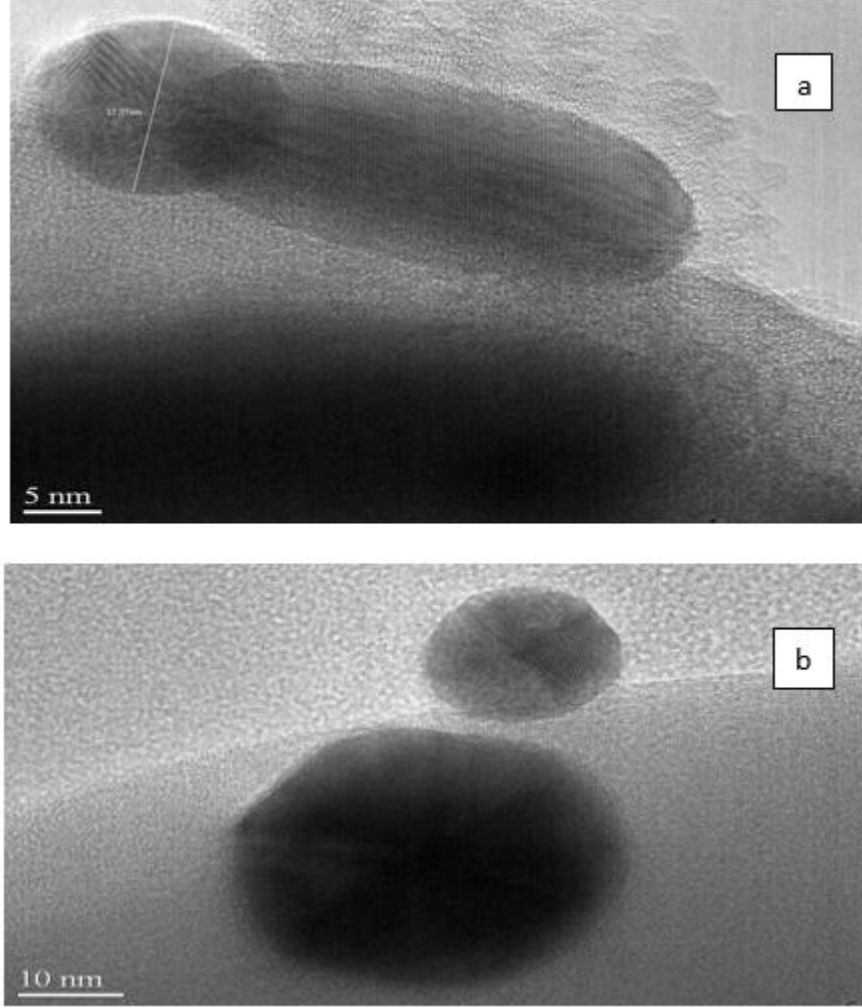
Şekil 5.99. 0,001 M H₂SO₄ FTIR spektrumu



Şekil 5.100. Au NP'ye ait FTIR spektrumu

5.2.1.3. Au NP'in TEM analiz bulguları

Au NP'e ait TEM görüntüleri Şekil 5.101.'de verilmiştir. Bu görüntülerden elde edilen altın nanopartiküllerin şeklinin küresel ve elips olarak değiştiği ve yaklaşık çapının 10-25 nm arasında olduğu görülmektedir.



Şekil 5.101. Au NP ait TEM görüntüsü (a), (b)

5.2.2. SiO₂@Au partiküllerinin karakterizasyonu

Çekirdek-kabuk (core-shell) yapılar bir çekirdek ve bunun üzerine metal nanopartiküller ile kaplanmış malzemeden oluşurlar. Birçok uygulamada çekirdek üzerindeki nanopartiküller önemli avantajlara sahiptir. Örneğin; daha az sitotoksikite, çözünmede artış, biyo uyumluluk ve kimyasal kararlılık gibi...Moleküler kararlılık ve

optoelektronik özelliklerinden dolayı silika altın çekirdek kabuk yapıların sentezi son yıllarda ilgi odağı olmuştur (Makarova vd., 1999). Genel yaklaşım, bu yapıların oluşumunda bir organosilanla bağlamaya dayanır. Silika üzerindeki organosilan yüzeye bağlanır ve silanoller hızlı bir şekilde olduğu kabuk içinde alkoksit hidrolizi ve yoğunlaşmaya neden olur (Liz-Marza'n vd., 1996). Bu amaçla en başta 3-aminopropiltrimetoksilan (APTMS) olmak üzere aminosilanlar başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Leaf vd., 1996).

Bu çalışmada $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikül sentezi gerçekleştirilmiş. Sentez için literatürdeki çalışmalardan yola çıkılarak iki yöntem belirlenmiştir. Birincisi silika yüzeyinin Au^{3+} ile bezenip indirgenmesi, ikincisinde ise altının indirgenip silika üzerine bezenmesidir. Birinci yöntemde elde edilen numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri yapılmıştır. Bezemenin gerçekleşmediği görülmüştür. Bu nedenle $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülü sentezinde öncelikle altın nanopartikül elde edilmiş daha sonra bezeme işlemini gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yöntem yeni, basit ve ekonomik bir yöntem olup oda koşullarında, güneş ışığında, yeşil kimya ilkeleriyle uyumlu bir şekilde yapılmıştır. Bu yöntemle elde edilen partiküllerin SEM, SEM-EDS, FTIR, TGA ve XRD analizleri yapılarak yapı aydınlatılmıştır. Bulgular aşağıda tartışılmıştır.

5.2.2.1. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülüne ait SEM, SEM-EDS analiz bulguları

Bu bölümde daha önce olumlu sonuç veren üç tür bitki özütü (biberiye, kekik ve zeytin karasuyu) varlığında elde edilmiş Au NP'ler modifiye silika partiküllerinin yüzeyine bezemeleri gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonları SEM ve SEM EDS (Şekil 5.102.-5.107.) analizleriyle yapılmıştır.

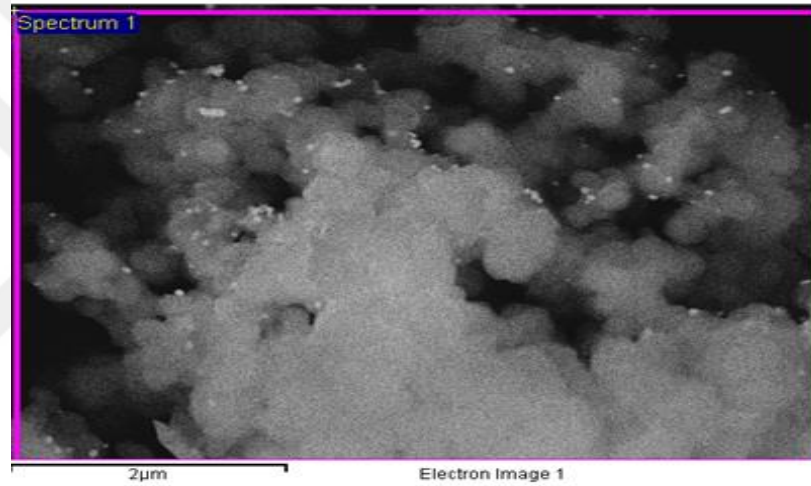
Farklı bitki özütleriyle üretilen Au NP' nin silika yüzeyine bezenmesiyle oluşan partiküller şekil 5.102.-5.104.-5.106.'de görülmektedir. Burada Au NP'nin silika yüzeyine bezendiği açıkça görülmekte ve EDS sonuçlarında bunu doğrulamaktadır.

Bu üç SEM-EDS grafiğinde Au pikinin hem ayrık hem de iki elementin sayısal K-alfa ve L-alfa değerleri çakıştığı için Si pikiyle üst üste gelmiştir. Bunun nedeni yüzeydeki silanollerin hızlı bir şekilde kabuk içinde oluşumu sonucu deformasyon meydana getirmesidir (Liz-Marza'n vd., 1996; Chen ve Katz, 2002). Altın nanopartikülleri bu

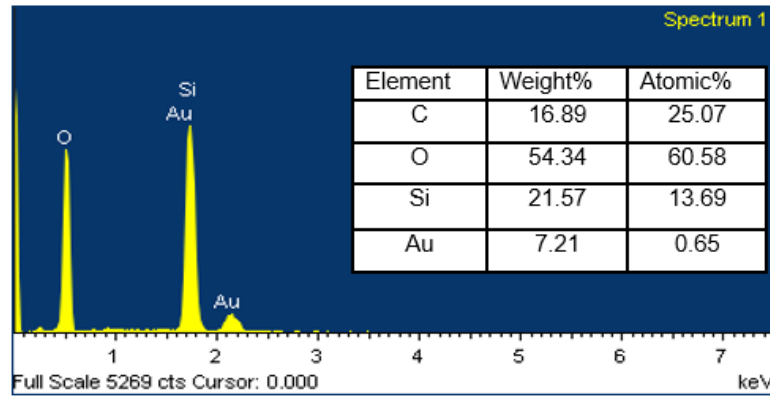
nedenle silikanın hem yüzeyine hem de yüzeyde bozulan yerlere yerleştikleri için iki ayrı yerde görülmektedir.

Zeytin karasuyunun organik bileşikler yönünden zengin olması silika yüzeyindeki Au NP'lerin agregasyonuna neden olmuş ve homojen bir dağılım gözlenmemiştir. Kekik özütü de Au NP in oluşumunda diğer ikisinden (zeytin karasu ve biberiye) daha etkin olmadığı için bezemede de istenilen başarı elde edilememiştir.

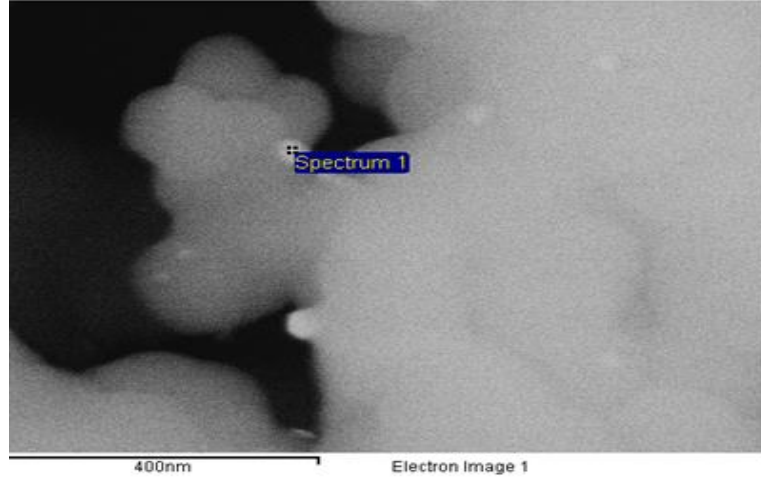
Bu üç $\text{SiO}_2\text{@Au}$ partiküllerine ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizleri karşılaştırıldığında en başarılı bezemenin biberiye özütüyle hazırlanan partiküle ait olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle daha sonraki aşamalarda sadece biberiye özütü ile hazırlanmış Au NP'leri kullanılacaktır.



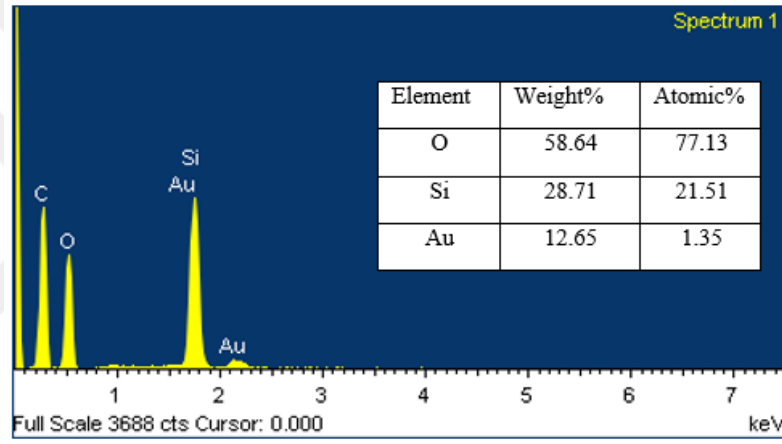
Şekil 5.102. $\text{SiO}_2\text{@Au}$ partiküllerinin (biberiye) SEM görüntüsü



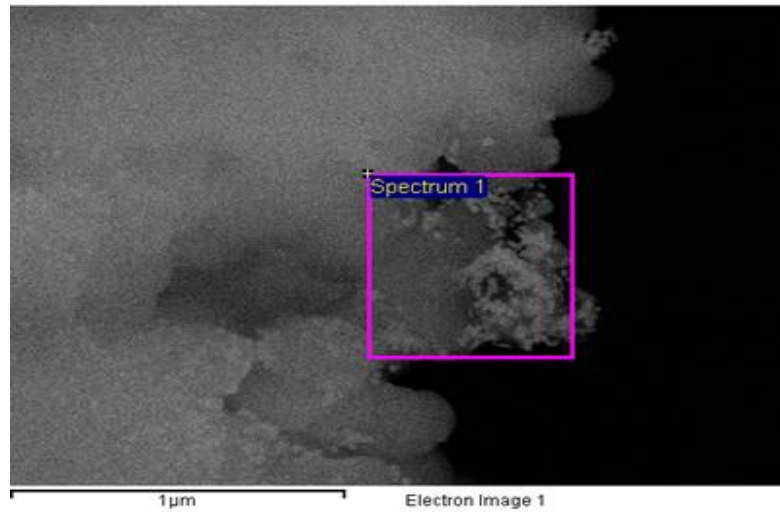
Şekil 5.103. Biberiye ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM-EDS analizi



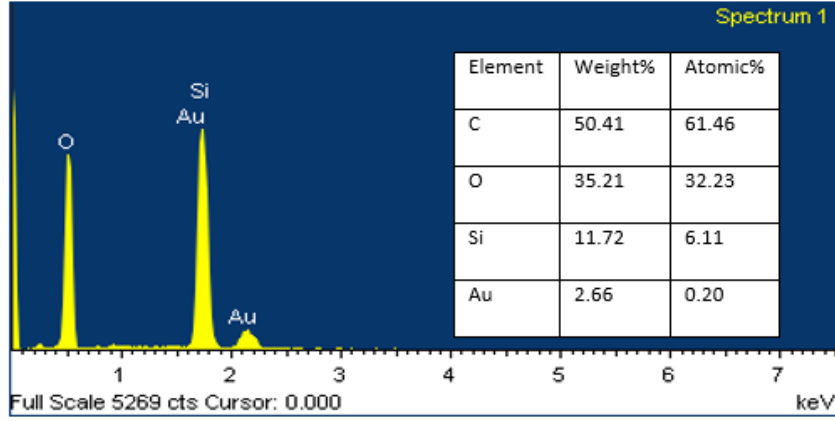
Şekil 5.104. Kekik ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM görüntüsü



Şekil 5.105. Kekik ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM-EDS analizi



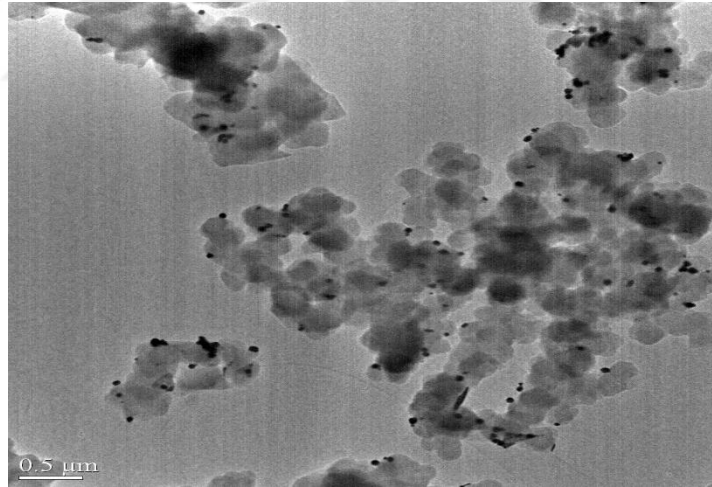
Şekil 5.106. Zeytin karasuyu ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM görüntüsü



Şekil 5.107. Zeytin karasuyu ile indirgenmiş altın ile bezeli silikanın SEM-EDS analizi

5.2.2.2. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülüne ait TEM analiz bulguları

Biberiye özütü ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerin TEM görüntüsüyle Şekil 5.108.'da verilmiştir. Burada silika yüzeyinde bezenmiş altın nanopartiküller açıkça görülmektedir. Silika çapının 150- 450 nm arasında, yüzeydeki Au NP nin ise 10-25 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.

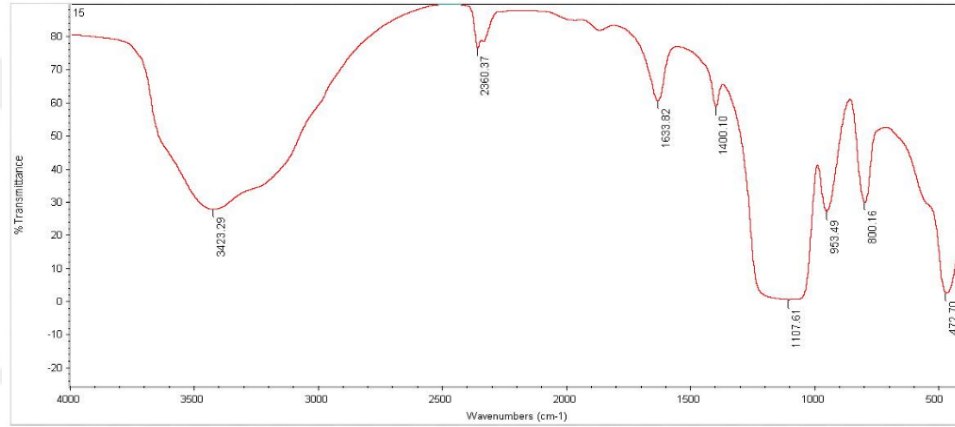


Şekil 5. 108. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 'nın TEM görüntüsü

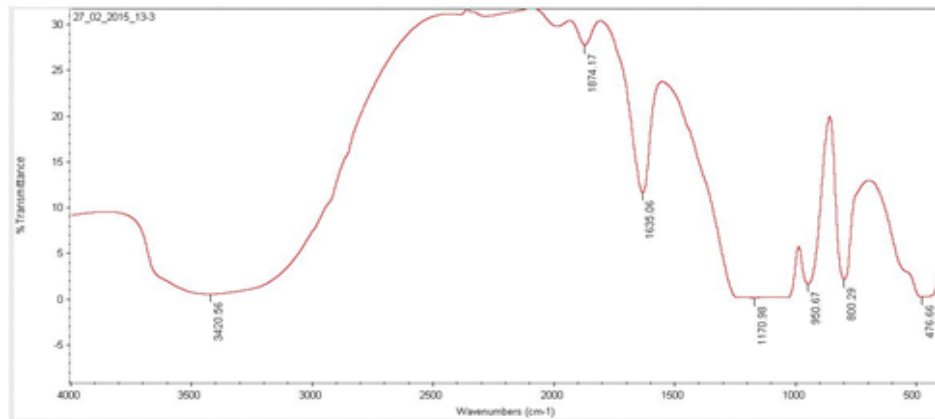
5.2.2.3. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülüne ait FTIR analiz bulguları

$\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülüne ait FTIR spektrumu Şekil 5.110'da verilmiş ve SiO_2 spektrumu (şekil 5.109.) ile karşılaştırılarak aşağıda tartışılmıştır.

SiO₂@Au spektrumunda sırasıyla 950 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ ve 472 cm⁻¹ de Si-O-Si asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve eğilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. Silika spektrumunda 1108 cm⁻¹'de tetrahedral silika bağlarına ait tipik pikin, bu spektrumda 1170 cm⁻¹'ye kaydığı ve 1400 cm⁻¹'de ortaya çıkan Si-H bağlarına ait gerilme titreşimlerinin ise kaybolduğu gözlenmiştir. Hem silika hem de SiO₂@Au spektrumunda 1635 cm⁻¹'de H-O-H bağlarına ait gerilme titreşim pik ile 1874 cm⁻¹ de bitki özütündeki organik moleküllerden kaynaklanan pikin, aynı yerde ortaya çıkarken şiddetinin arttığı ve daha belirgin hale geldiği görülmektedir (Kandpal vd., 2007; Luo vd., 2013). 3420 cm⁻¹'de görülen –OH pikinin bezeme sırasında bitki özütündeki fenolik yapılardan dolayı genişlediği düşünülmektedir.



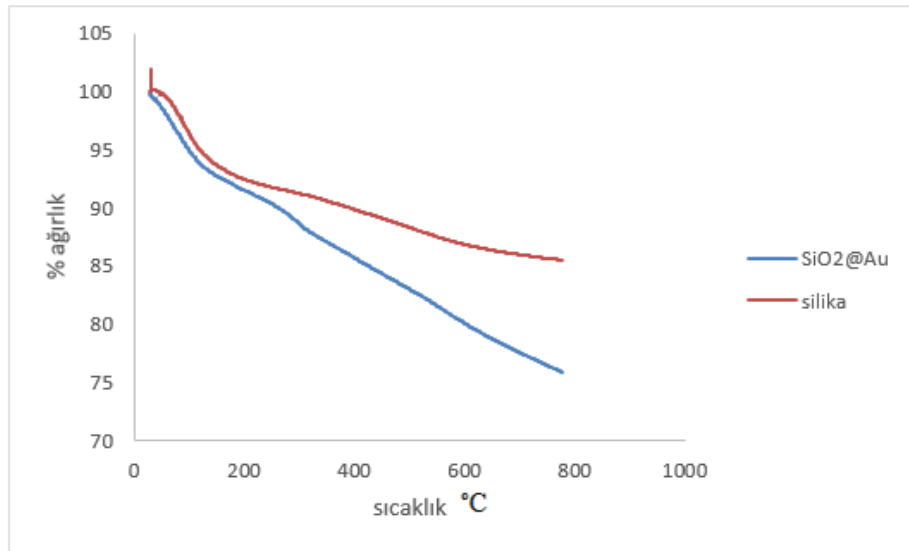
Şekil 5.109. Silikanın FTIR spektrumu



Şekil 5.110. SiO₂@Au partiküllerinin FTIR spektrumu

5.2.2.4. SiO₂@Au partiküllerinin TGA analiz bulguları

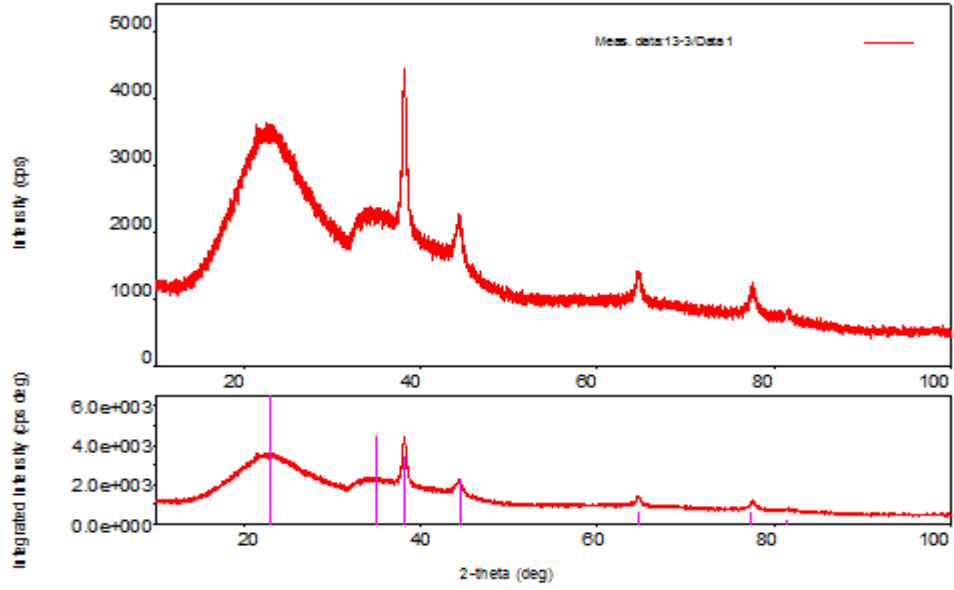
SiO₂@Au partiküllerinin termal davranışları TGA analiziyle aydınlatılmıştır. Bu analize ait TGA eğrisi Şekil 5.111.'de verilmiştir. Bu eğri incelendiğinde ilk bozunmanın 100-150°C' de ikinci bozunmanın ise 280-320°C' de gerçekleştiği görülmektedir. Birincisinde ortamdaki suyun buharlaşmasından ikinci bozunmada ise bitki özlerindeki heterosiklik yapılar ve silikadaki nemin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. SiO₂@Au partikülünde sıcaklığın artışıyla beraber silikanın aksine bozunmanın devam ettiği görülmektedir. Geriye kalan yapıların kütle oranları silikada % 92, SiO₂@Au partikülünde ise % 75'tir. Bu fark silika yüzeyine Au NP 'nin bezendiğini göstermektedir.



Şekil 5. 111. SiO₂@Au partiküllerinin TGA eğrisi

5.2.2.5. Biberiye ile hazırlanan SiO₂@Au partiküllerinin XRD analiz bulguları

Şekil 5.112.'de SiO₂@Au partiküllerinin XRD spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda 35°, 38°, 44°, 65°, 68° de çıkan keskin pikler silika yüzeyine bezenen Au NP'ye aittir. Amorf silikaya ait tipik pik (22°) diğer partiküllerde olduğu gibi burada da görülmektedir. Bu altına ait piklerin keskin çıkması yüzeydeki altın bezemenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve kristal yapıda olduğunu göstermektedir (Abdollahi vd., 2012; Ye vd., 2013).



Şekil 5.112. SiO₂@Au partiküllerinin XRD spektrumu

5.2.3. Farklı silanlar kullanılarak hazırlanan SiO₂@Au partikülüne ait bulgular

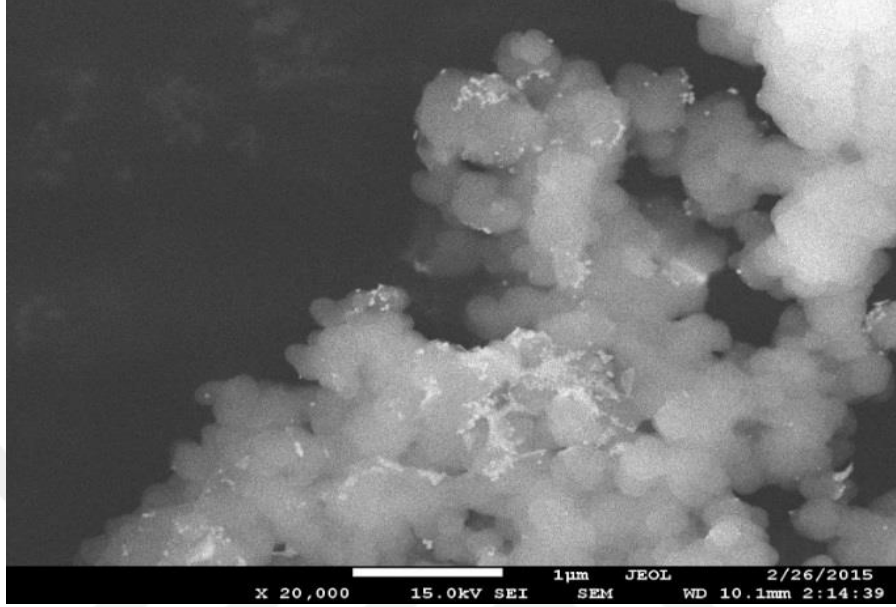
Daha önceki bölümde SiO₂@Au partikülleri hazırlanmasında bağlayıcı olarak APTMS (3- Aminipropil tri metoksisilan) kullanılmıştı. Bu kısımda ise APTMS den başka üç farklı silan bileşiği kullanılmıştır. Bunlar 3- Aminipropil tri etoksisilan (APTES), 3- Kloropropil tri metoksisilan (CPTMS), 3- Merkaptopropil tri etoksilan (MPTES) bileşikleridir. Bu sentezler biberiye özütüyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SiO₂@Au partiküllerinin SEM, SEM-EDS, FTIR, TGA ve XRD analizleri yapılmış, bulgular aşağıda tartışılmıştır.

5.2.3.1. SiO₂@Au partiküllerinin SEM, SEM-EDS analiz bulguları

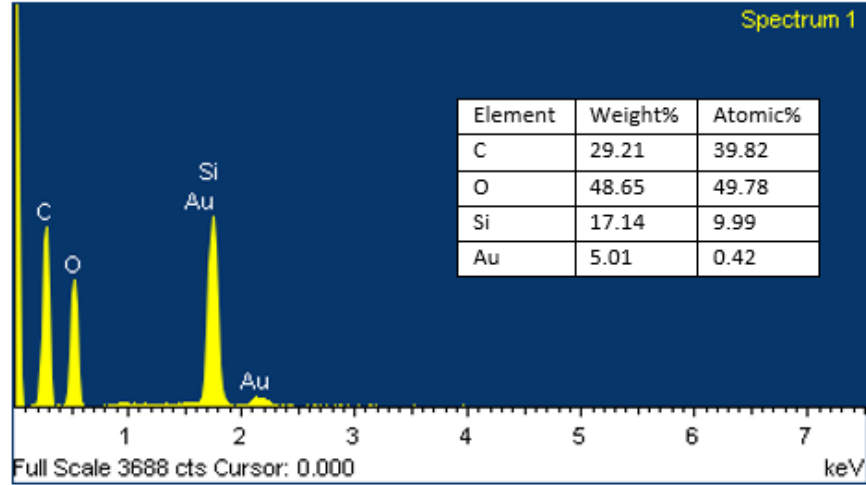
Silikanın modifiye işlemi APTES, CPTMS, MPTES, APTMS ile ayrı ayrı yapıldıktan sonra Au NP'lerle bezenmiştir. Oluşan SiO₂@Au partiküllerinin SEM ve SEM-EDS bulguları Şekil 5.113.-5.120.'de hem grafik hem de sayısal olarak verilmiş ve bulgular aşağıda tartışılmıştır.

Dört farklı silan bileşiği kullanılarak hazırlanan SiO₂@Au partiküllerinin SEM- EDS bulgularından silika yüzeyine en fazla bezenmiş Au NP oranına (% 0.83) CPTMS ile elde edilen partikülde rastlanmıştır.

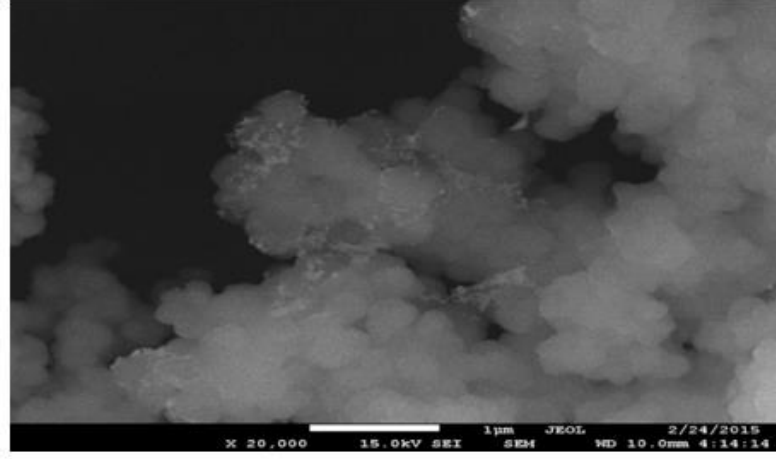
EDS spektrumunda Au'ya ait pikler hem Si piki ile birlikte hem de ayrı olarak iki yerde görülmektedir. Bağlayıcı olarak kullanılan silan bileşiklerinin yüzeyde meydana getirdiği boşluklara Au NP'nin girmesinden dolayı K-alfa ve L-alfa değerlerinin çakıştığı düşünülmektedir (Sun vd., 2011).



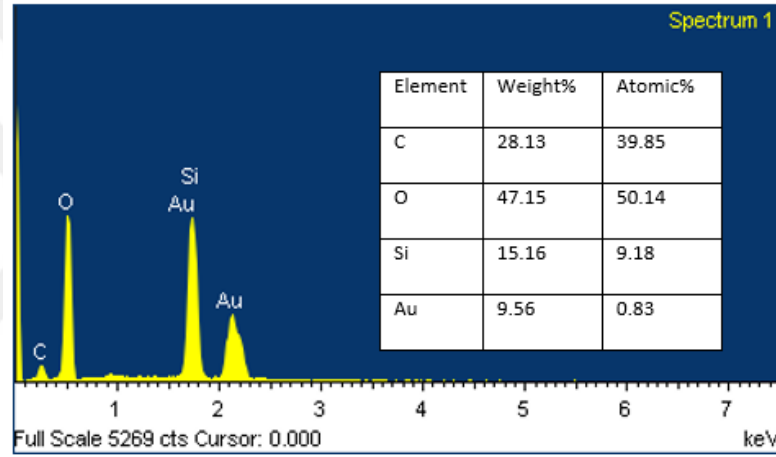
Şekil 5.113. SiO₂@Au partiküllerinin (APTES) SEM görüntüsü



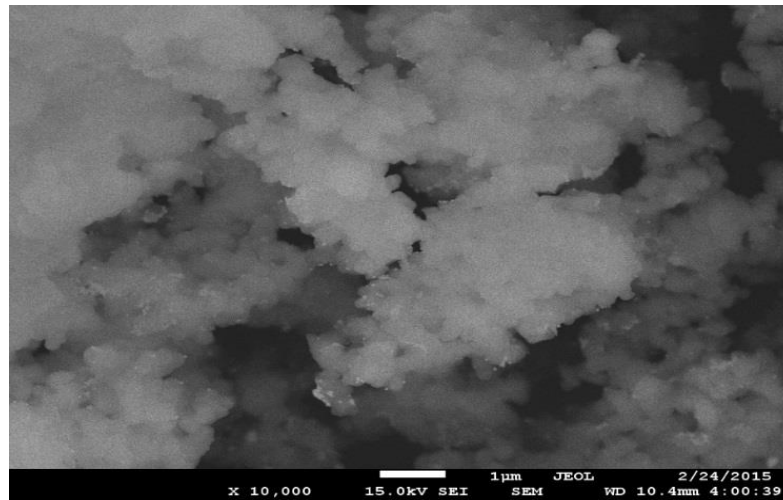
Şekil 5. 114. SiO₂@Au partiküllerinin (APTES) SEM EDS analizi



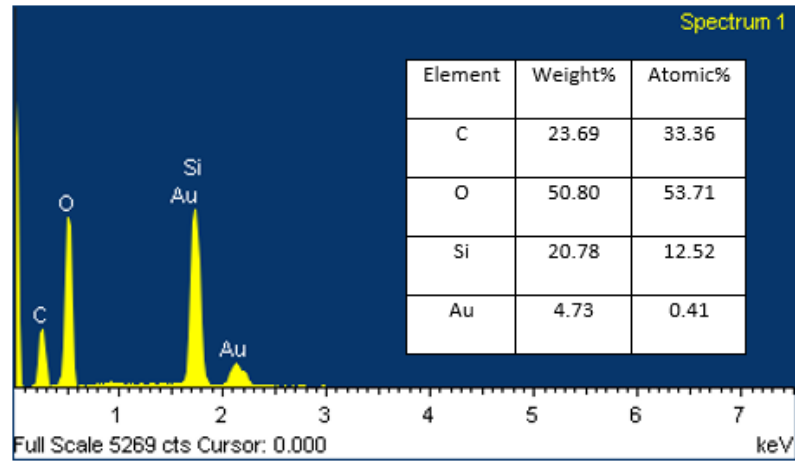
Şekil 5.115. SiO₂@Au partiküllerinin (CPTMS) SEM görüntüsü



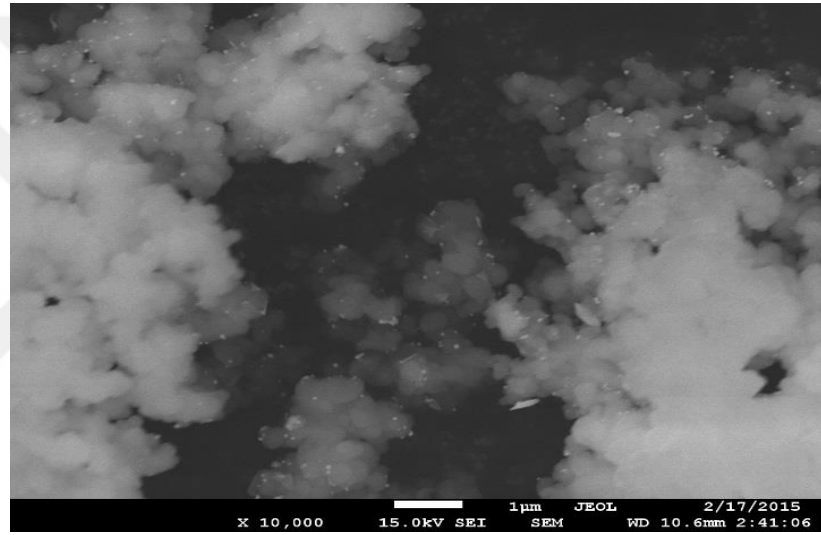
Şekil 5.116. SiO₂@Au partiküllerinin (CPTMS) SEM EDS analizi



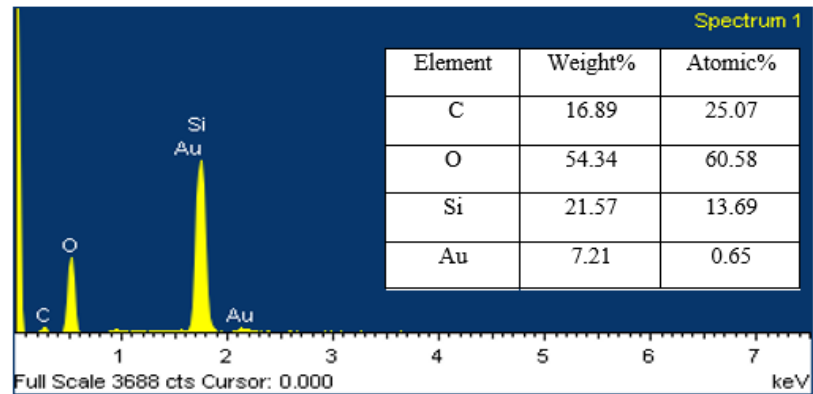
Şekil 5.117. SiO₂@Au partiküllerinin (MPTES) SEM görüntüsü



Şekil 5.118. MPDES ile elde edilen $\text{SiO}_2\text{@Au}$ partiküllerinin SEM EDS analizi



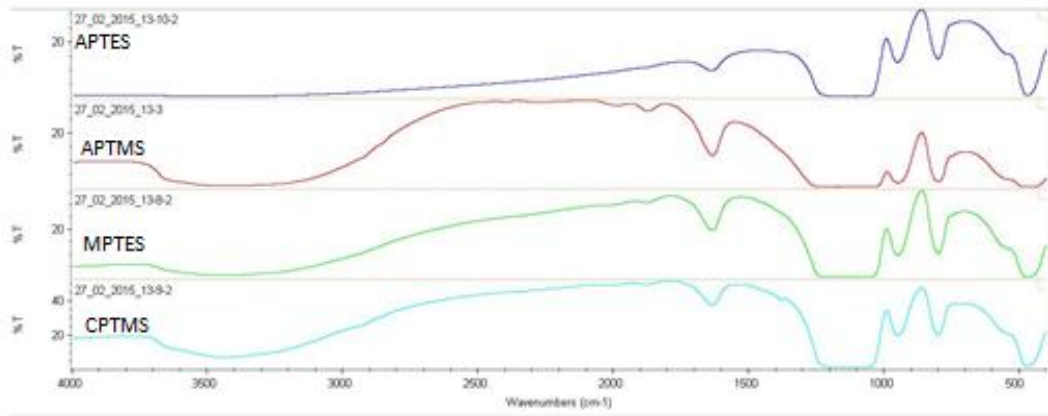
Şekil 5.119. $\text{SiO}_2\text{@Au}$ partiküllerinin (APTMS) SEM görüntüsü



Şekil 5.120. APTMS ile elde edilen $\text{SiO}_2\text{@Au}$ partiküllerinin SEM EDS analizi

5.2.3.2. SiO₂@Au partiküllerinin FTIR analiz bulguları

APTES, APTMS, MPDES, CPTMS ile hazırlanan SiO₂@Au partiküllerinin FTIR spektrumları Şekil 5.121.'de gösterilmiş elde edilen bulgular aşağıda tartışılmıştır. Bu dört silan bileşiğiyle hazırlanan partiküllerin spektrumlarında parmak izi bölgesinde bulunan pikler 950 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ ve 472 cm⁻¹ de Si-O-Si asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve eğilme titreşimlerine ait olup aynı yerlerde görülmektedir. Tetrahedral silika bağlarına ait tipik pik CPTMS ve MPDES'te 1107 cm⁻¹'de, APTES'te 1122 cm⁻¹'de, APTMS' de ise 1170 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır. 1635 cm⁻¹'de su moleküllerine (H-O-H) gerilme titreşimine ait pik de dört spektrumda aynı yerde görülmektedir. APTES ve APTMS' de 3420 cm⁻¹'de görülen -OH pikinin MPDES' de sola kayarak 3446 cm⁻¹'da ortaya çıktığı, CPTMS' de ise şiddetinin oldukça azaldığı görülmektedir. Bu kaymaların silanların fonksiyonel uç gruplardan ve uç grupların altınla yapmış olduğu yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.



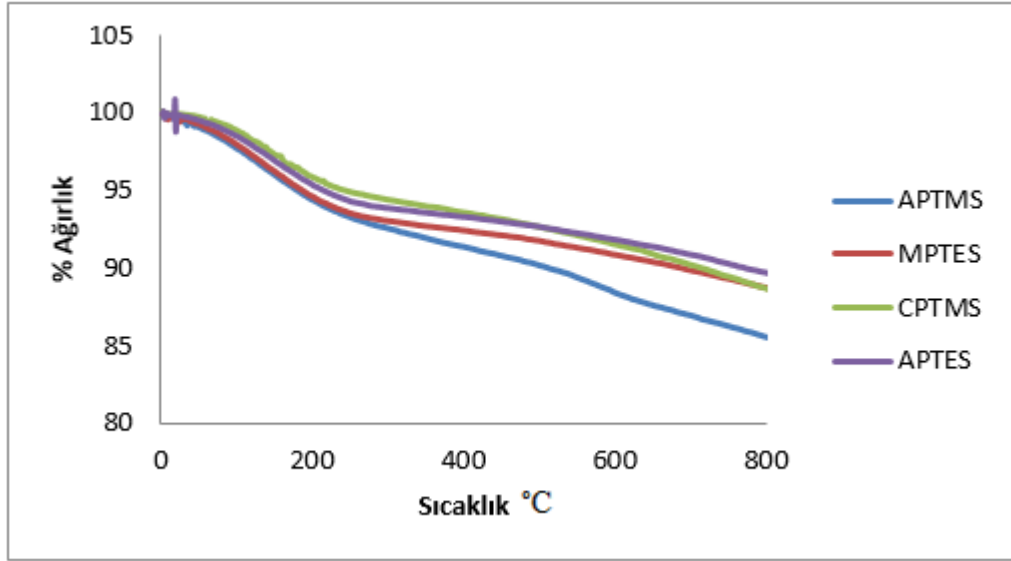
Şekil 5.121. SiO₂@Au partiküllerine ait FTIR spektrumları

5.2.3.3. SiO₂@Au partiküllerinin TGA analiz bulguları

Farklı dört silanla hazırlanan SiO₂@Au partiküllerine ait TGA eğrileri Şekil 5.122.'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde APTES, CPTMS ve MPDES ile modifiye edilen partiküllerin termal davranışlarının silika partikülünün termal davranışına benzediği, APTMS'nin ise bu üçünden farklı olduğu görülmektedir. Bu dört partikülde 0-300°C arası bozunma eğrileri benzer olup 300°C den sonra APTMS farklılaşma göstermektedir.

APTMS ile modifiye edilen $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülünde 800°C sonunda % 12 sinin bozunduğu geriye % 88'ünün kaldığı ancak sıcaklık artışıyla bozunmanın devam ettiği tahmin edilmektedir.

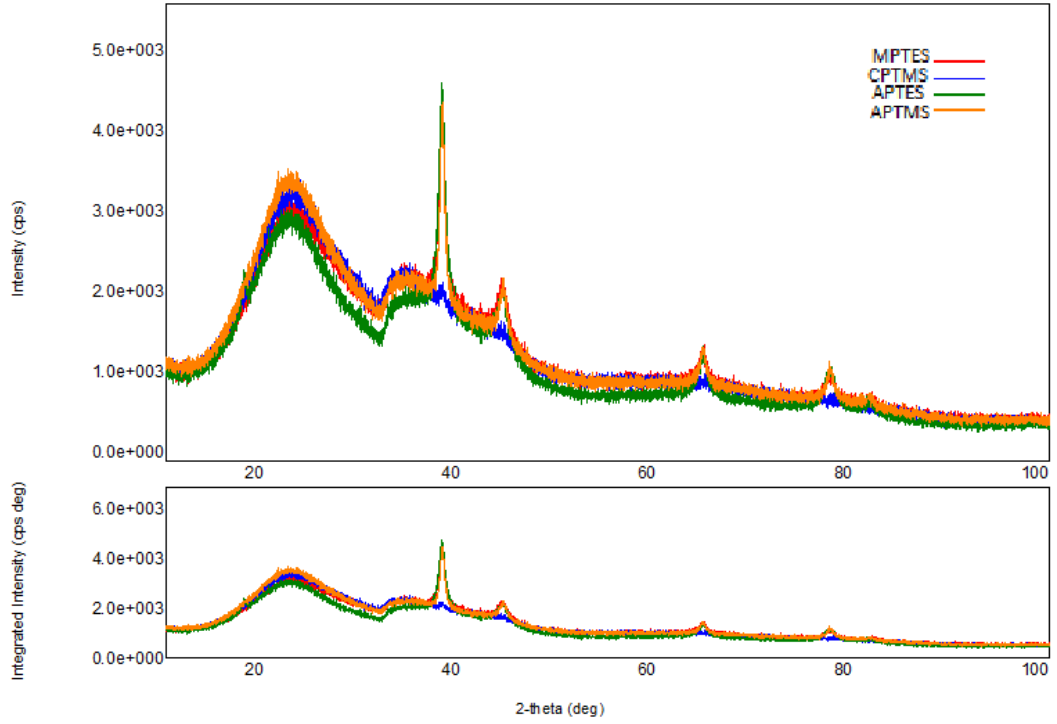
Diğer üç silan bileşiğinde hazırlanan partiküllerde ise 300°C den sonra kütle kaybının daha az olduğu ve buda daha kararlı bir yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Kütle kayıplarında görülen benzerlik de bunu desteklemektedir. Geriye bozunmadan kalan yüzdelere karşılaştırıldığında en fazla miktar % 92 ile APTES'te görülmüştür.



Şekil 5.122. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerine ait TGA eğrileri

5.2.3.4. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin XRD analiz bulguları

Farklı silanlarla hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerine ait XRD spektrumları üst üste çakıştırılarak Şekil 5.123.'de gösterilmiştir. CPTMS ile hazırlanan partikülün spektrumunda görülen Au NP'ye ait piklerin şiddeti diğer üçünden (APTES, APTMS, MPTES) farklı olarak daha düşüktür. Diğer üçünde ise tüm pikler aynı yerde (38° , 44° , 68° , 79° de) keskin pikler olarak görülmektedir. Piklerin bu üç spektrumda keskin ve belirgin olması silika yüzeyine bağlanan Au NP'nin kristal yapıda olduğunu ve başarılı bir şekilde silika yüzeyine bezendiğini göstermektedir. Bu bulgular altın ile yapılan çalışmalarda bağlayıcı olarak APTMS bileşiğinin seçimini doğrulamaktadır.



Şekil 5.123. SiO₂@Au partiküllerine ait XRD spektrumları

5.2.4. SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin karakterizasyonu

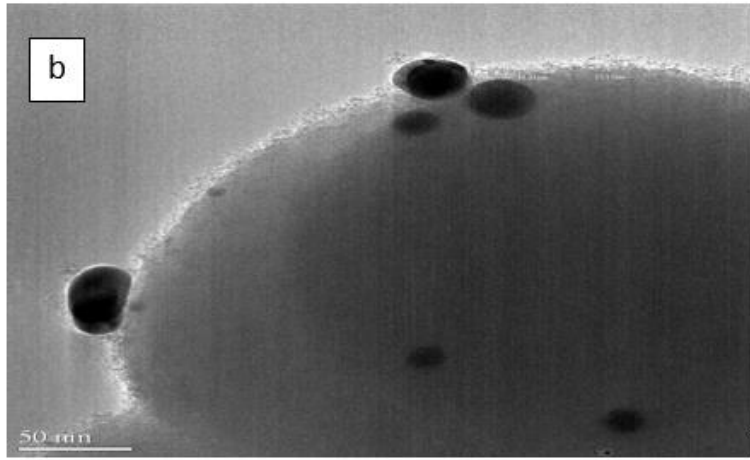
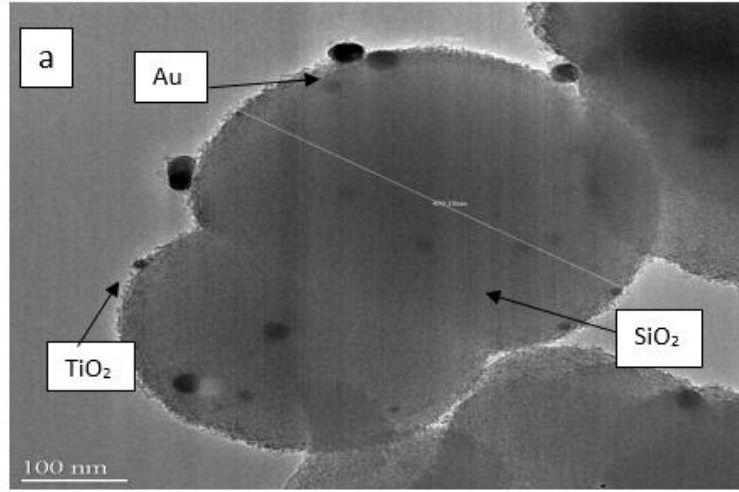
TiO₂, enerji dönüşümü, bataryalar, optoelektronik cihazlar ve endüstriyel kataliz gibi alandarda bir çok uygulama alanı bulan fonksiyonel bir materyaldir (Bagwasi vd., 2013). Özellikle çevre dostu, ekonomik, ışığa karşı duyarlı ve zehirli olmaması gibi mevcut özellikleri nedeniyle organik kirleticilerin giderilmesinde için mükemmel bir fotokatalisttir (Anandan vd., 2003). Bilindiği gibi, TiO₂ geniş bant aralığı (3.2eV) nedeniyle sadece ultraviyole (UV) ışık altında uyarılabilir. Parçacık boyutunun küçük olması nedeniyle de kirleticilerin giderilmesinden sonra ortamdaki ayrılmasında da güçlükler yaşanır. TiO₂ görünür bölgedeki absorpsiyonunu genişletmek için iyon, soy metal, ametal ya da diğer yarı metalleri ekleme yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar arasından, Au ve Ag gibi soy metal eklenmesi görünür ışıkta fotokatalitik aktivitesini arttırmaktadır. Çünkü plasmonik etkileri nedeniyle fotokatalist olarak görünür bölgede uyarılabilir ve fotojerene olan elektron ve boşlukların rekombinasyonunu yavaşlatarak fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır (Ye vd., 2013; Shi vd., 2014)

Bu çalışmada $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ çekirdek kabuk partikülleri sentezlenmiştir. Daha önceki bölümlerde bitkisel özütler yardımıyla $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülleri hazırlanmıştı. Bu bölümde ise $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülleri su ortamında PVP ve CTAB, etanol ortamında ise PVP kullanılarak TiO_2 ile kaplanmıştır. Böylece fotokatalitik özelliklere sahip $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partikülleri üretilmiştir. Daha sonra bu partiküllerin TEM, FTIR, TGA ve XRD analizleri yapılarak elde edilen bulgular tartışılmıştır.

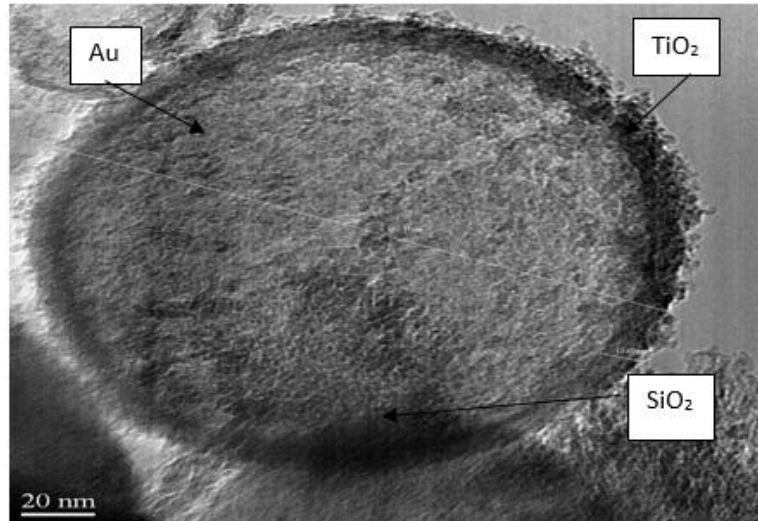
5.2.4.1. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TEM analiz bulguları

PVP ve CTAB ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TEM görüntüleri Şekil 5.124.-126'de verilmiştir. Bu görüntülerden en başarılı TiO_2 kaplaması su ortamında CTAB ile gerçekleştirilmiştir. Bu partiküllerin çapı yaklaşık 150-200 nm olup, kabuk kalınlığı 15-25 nm arasında değişmektedir. Ayrıca bu TEM görüntülerinden su ortamında PVP ile TiO_2 kaplamasının başarılı şekilde gerçekleştiği, partiküllerin çapının yaklaşık 130-180 nm olup, kabuk kalınlığı 12-14 nm arasında değişmektedir.

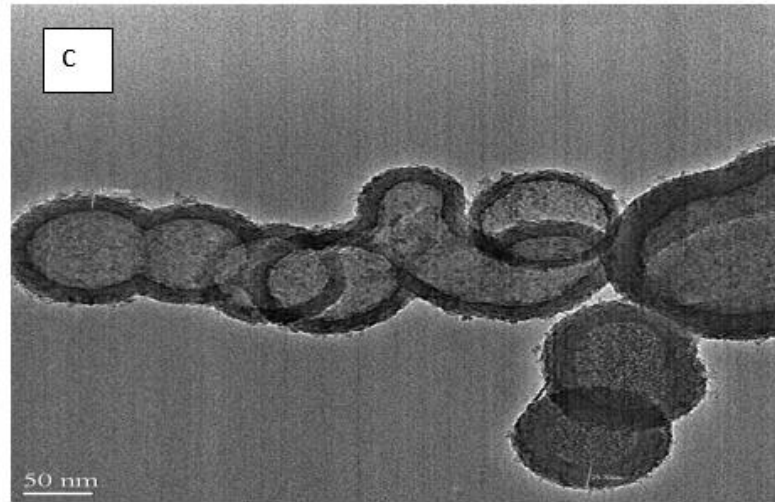
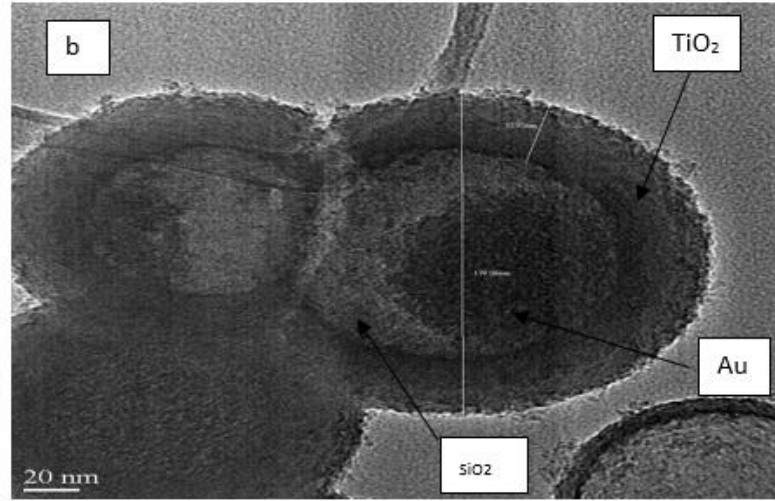
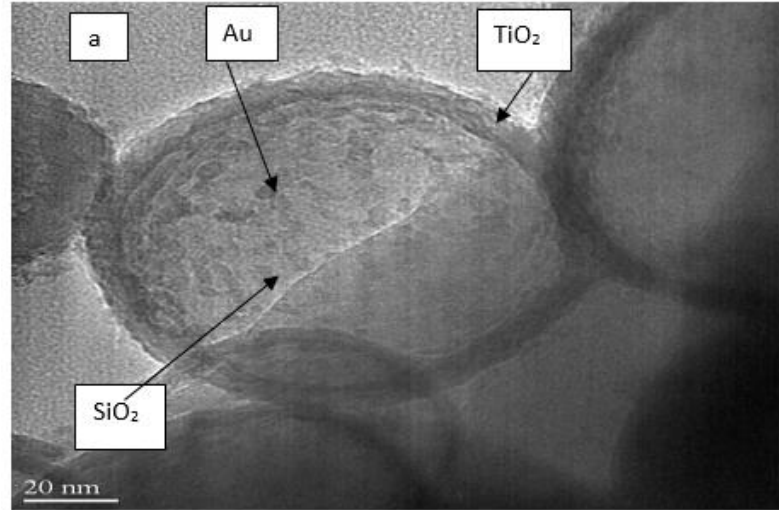
Etanol ortamında PVP ile yapılan TiO_2 kaplanmış partiküllerin çapı yaklaşık 400-500 nm olup ve kabuk kalınlığı ise 11-13 nm arasında değişmektedir. Bu görüntülerden en kalın kabuk yapısına su ortamında CTAB ile hazırlanan partikülde, en ince kabuk yapısına ise etanol ortamında PVP ile hazırlanan partikülde rastlanmıştır. Suda PVP ve CTAB ile hazırlanan partiküllerde Au NP'lerin tamamen kabuk içinde gömülü olarak kaldığı görülmektedir.



Şekil 5.124. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin (Etanol, PVP) TEM görüntüleri (a), (b)



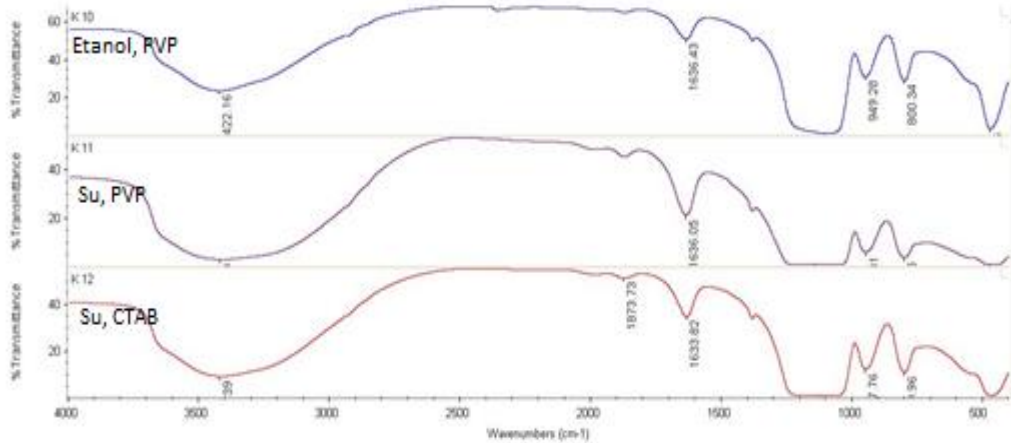
Şekil 5.125. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin (Su, PVP) TEM görüntüsü



Şekil 5.126. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin (Su, CTAB) TEM görüntüleri(a), (b), (c)

5.2.4.2. SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin FTIR analiz bulguları

Sentezlenen SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin FTIR spektrumları Şekil 5.127.'de verilmiştir. Parmak izi bölgesinde görülen 948 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ ve 475 cm⁻¹'de Si-O-Si asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve eğilme titreşimlerine ait pikler her üç spektrumda da aynıdır. Etanol ortamında PVP ile hazırlanan partikülde silikanın Si-O-Si bağlarına ait piki 1106 cm⁻¹'de ortaya çıkarken, su ortamında CTAB ile hazırlanan partikülde 1123 cm⁻¹'ye, PVP ile hazırlanan partikülde ise 1139 cm⁻¹'ye kaydığı görülmektedir. 1636 cm⁻¹'de çıkan su moleküllerine ait H-O-H piklerinin su ortamında (CTAB, PVP) hazırlanan partiküllerin spektrumunda şiddetinin arttığı görülmektedir. Her üç spektrumda da -OH gerilmelerine ait pik 3420 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde çıkması beklenen Ti-O- Ti titreşimlerinin, TiO₂ kabuk kalınlığının (10-25 nm) çok ince olmasından aynı bölgede çıkan baskın Si-O-Si titreşimleri pikleri nedeniyle görülmemektedir (Yang vd., 2011).



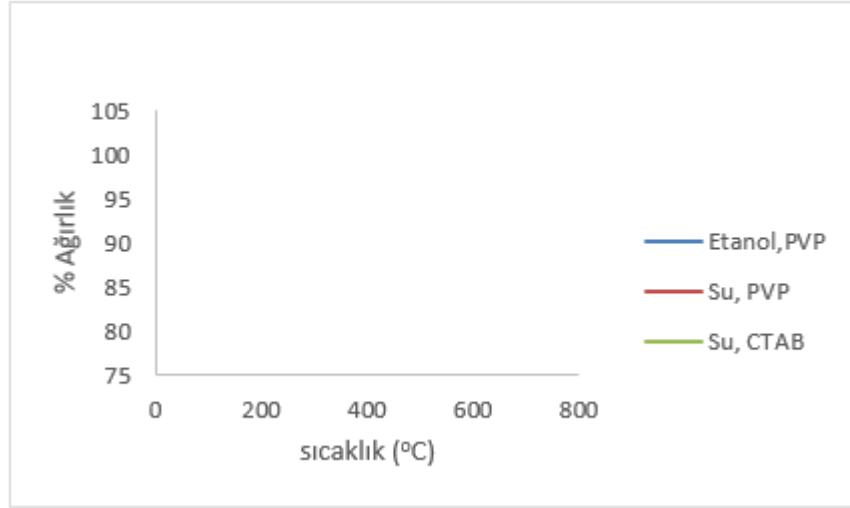
Şekil 5.127. SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin FTIR spektrumları

5.2.4.3. SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin TGA analiz bulguları

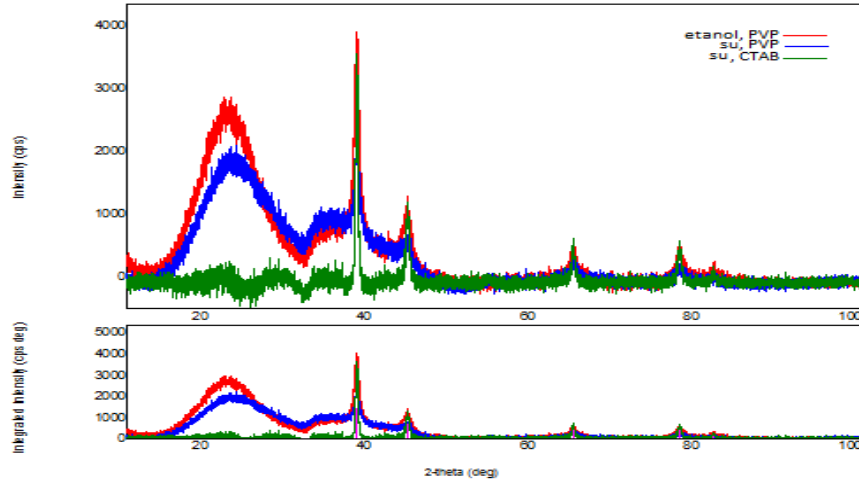
Üç farklı şekilde sentezlenen SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin TGA eğrileri Şekil 5.128.'da gösterilmektedir. Bu TGA eğrileri incelendiğinde üçünde de kütle kaybının suyun buharlaşması nedeniyle 100-200°C gerçekleştiği görülmektedir. En çok bozunan partikül etanolde PVP ile hazırlanan partikül olup kalan miktar % 78 olarak tespit edilmiştir. CTAB ile hazırlanan partikül, %90 ile geriye bozunmadan kalan en yüksek değer olup aynı zamanda en kalın TiO₂ kabuğuna (25nm) sahip partiküldür.

5.2.4.4. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin XRD analiz bulguları

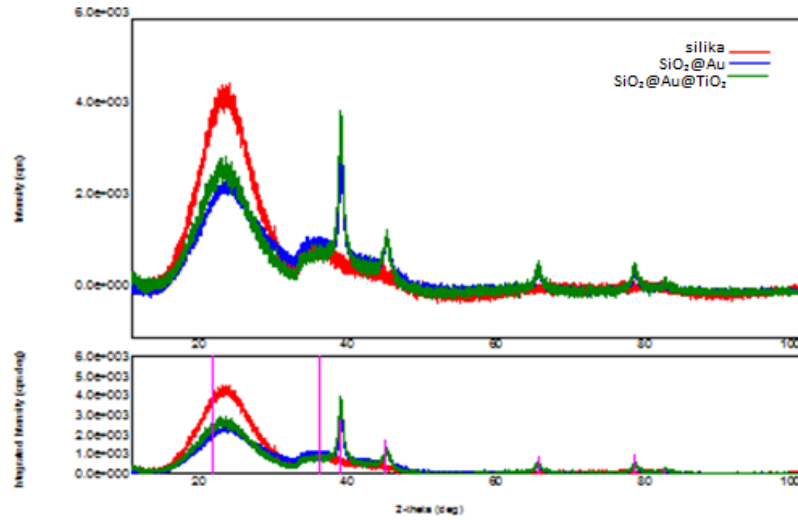
Şekil 5.129.'da $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak bir arada gösterilmiştir. PVP ile yapılan kaplamalarda $2\theta=22^\circ$ de ki amorf silikaya ait pik, CTAB ile yapılan kaplamada kaybolmaktadır. Bunun nedeninin ise kabuk kalınlığının fazla olmasından (15-25nm) kaynaklandığı düşünülmektedir. Her üç partikülde de Au NP' ye ait pikler 38° , 44° , 68° , 78° de TiO_2 ye ait pikler ise 25° ,



Şekil 5.128. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin TGA eğrileri



Şekil 5.129. $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin XRD spektrumları



Şekil 5.130. Au NP ile hazırlanmış partiküllerinin XRD spektrumu

30°, 40°, 44°, 68°, 78°'de (Ye vd., 2013) görülmektedir. Suda CTAB ile sentezlenen SiO₂@Ag@TiO₂ partikülünün XRD spektrumunda kabuğun (TiO₂) diğerlerinden kalın olması nedeniyle 25°'de çıkan pik daha belirgin ve keskindir.

Şekil 5.130.'de SiO₂, SiO₂@Au, SiO₂@Au@TiO₂ ait XRD spektrumları üst üste çakıştırılarak verilmiştir. Bu spektrumlarda silika partikülünün (kırmızı) Au NP ile bezenmesi ve TiO₂ ile kaplanmasından sonraki değişimler (mavi ve yeşil) net olarak gözlenmektedir. Bu bulgular aynı zamanda TEM, FTIR ve TGA verilerini desteklemekte ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir (Yang vd., 2011).

5.3. Antibakteriyel Aktivitelere Ait Bulgular

Bu bölümde sentezlenen nano boyutta gümüş ve altın partikülleri ile mikro boyutta küresel SiO₂, SiO₂@Ag, SiO₂@Au, SiO₂@Ag@TiO₂, SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı antibakteriyel aktiviteleri denenmiş ve tartışılmıştır.

Sentezlenen SiO₂@Ag partiküllerinin bölüm 4.9.'da açıklanan kuyucuk difüzyon yöntemiyle antibakteriyel denemeleri yapılmış, ayrıca kontrol grubu olarak SiO₂ ve Ag

NP'i kullanılmıştır. Farklı bitki özütleriyle sentezlenen partiküllere ait elde edilen bulgular şekil 5.131.-5.136. ve çizelgeler 5.8.-5.12. verilmiştir.

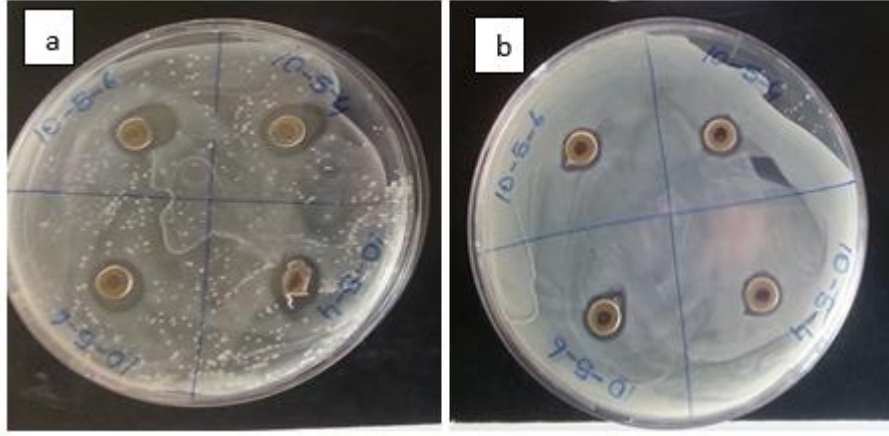
Literatürde (Shahat vd., 2011; Rota vd., 2007) *Foeniculum vulgare* (rezene) ve *Thymus vulgaris* (kekik)'in farklı patojen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkisi araştırılmış ve bütün suşlara karşı aktivite elde edilmiştir. Bu çalışmada da antibakteriyel etkinin Ag NP'inden mi yoksa bitki özütlerinden mi kaynaklandığını belirlemek için Ag NP olmadan hazırlanan partiküller kontrol grubu olarak denenmiştir.

Hazırlanan partiküllerin antibakteriyel etkileri gram pozitif *S.aureus*, *B.subtilis*; gram negatif *E.coli*, *P. aeruginosa* ve *C. albicans* mikroorganizmalarına karşı incelenmiş, buradan elde edilen bulgular (zon çapları) çizelge 5.8.'de verilmiştir. Burada gram pozitif bakterilerin inhibisyon zon çaplarının gram negatif bakterilere göre daha yüksek olduğu, bu da $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ partiküllerine karşı daha duyarlı olduğunu göstermektedir.

Ayrıca farklı miktarlarda kekik özütü ile sentezlenen $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ partiküllerine karşı antimikrobiyal aktivite en yüksek gram pozitif türlerden *S. aureus*'a karşı olmuş ve buna ait görüntüler Şekil 5.131.(a)' da gösterilmiştir. *E. coli* ve *C. albicans* ise $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ partiküllerine inhibisyon zonu vermemiştir.

Çizelge 5.8. $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ partiküllerinin (kekik özütü, aktifleştirilmiş silika) mikroorganizmalara karşı gösterdikleri etkilerin inhibisyon zon değerleri

Mikroorganizmaların inhibisyon zon çapları (mm)					
Bitki özütü (kekik) miktarları (ml)	Gram pozitif		Gram negatif		ökaryot
	<i>Staphylococcus Aureus</i>	<i>Bacillus Subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
0.5	8.8	8.6	-	7.4	-
1	9.4	8.3	-	8.4	-
3	13.6	12.6	-	11.2	-

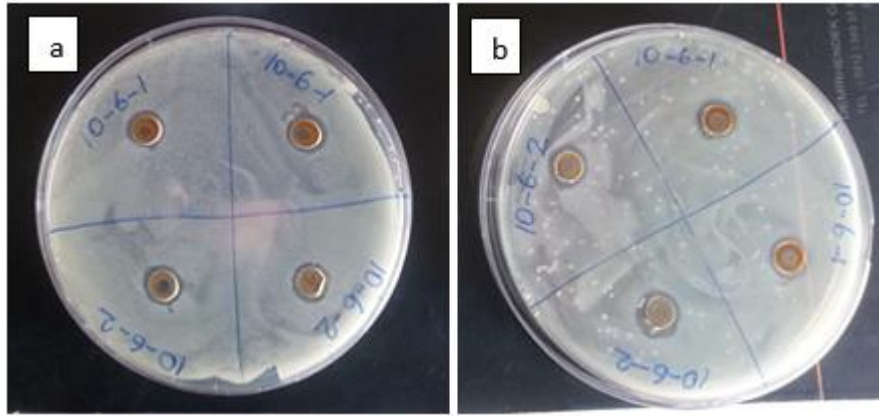


Şekil 5.131. SiO₂@Ag partiküllerinin (kekik özütü, aktifleştirilmiş silika) (a) *S. aureus*'a karşı (b) *P. aeruginosa*'a karşı antibakteriyel aktiviteleri

Çizelge 5.9.'da ise farklı rezene özütü miktarı ile hazırlanan partiküllerin gram pozitif *S. aureus*, *B. subtilis*; gram negatif *E.coli*, *P. aeruginosa* ve *C. albicans* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal etkileri verilmiştir. *S. aureus*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa* mikroorganizmalarına karşı aktivite belirlenmiş olup Şekil 5.132.'te inhibisyon zonları gösterilmiştir. En çok aktivite 1.5 ml rezene özütü ile hazırlanan partikülde *P. aeruginosa*'ya karşı gözlemlenmiştir. Kalishwaralal vd, (2010) tarafından Ag NP'lerle *P. aeruginosa*'nın biyofilm oluşturmaya yönelik yapılan antibiyofilm çalışmasında partiküllerin etkili olduğu belirlenmiş ve bakterinin ürettiği ekzopolisakkarit tabakanın üretimini durdurarak büyümesini engellediğini bildirmişlerdir (Kalimuthu vd.;2010). *P. aeruginosa*'nın sağlık alanında önemli bir patojen olması ve antibiyotiklere karşı kolaylıkla direnç geliştirmesi yönüyle üzerine çok çalışılan bir türdür. SiO₂@Ag partiküllerinin başarılı sonuç vermesi de sağlık alanında önemli alanlarda kullanılmasını sağlayacaktır (Amirulhusni, 2012). Gram pozitif bakterilerin dışında zar bulunmadığından, gram negatif bakterilere göre daha fazla hassas olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 5.9. SiO₂@Ag partiküllerinin (rezene özütü, aktifleştirilmiş silika) mikroorganizmalara karşı gösterdikleri etkilerin inhibisyon zon değerleri

Mikroorganizmaların inhibisyon zon çapları (mm)					
Bitki özütü (rezene) miktarları (ml)	Gram pozitif		Gram negatif		ökaryot
	<i>Staphylococcus Aureus</i>	<i>Bacillus Subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
1	9.5	8.0	-	11.1	-
1.5	11.3	10.3	-	13.6	-
2	9.8	9.4	-	8.8	-
3	10.7	9.8	-	9.5	-

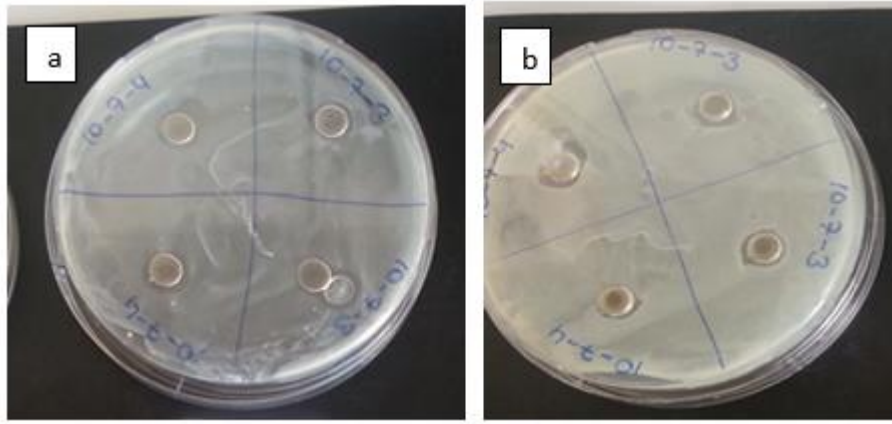


Şekil 5.132. SiO₂@Ag partiküllerinin (rezene özütü, aktifleştirilmiş silika) (a) B.subtilis 'a (b) S. aureus'a karşı antibakteriyel aktiviteleri

Çizelge 5.10.'da farklı rezene özütü ile hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin (aktifleştirilmemiş silika) farklı bakterilere karşı inhibisyon çap değerleri verilmiştir. Bu verilerden partiküllerin *S. aureus* ve *P. aeruginosa*'ya karşı aktivite gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.133.). Diğer taraftan *B. subtilis* ve *E.coli* 'ye karşı bir antibakteriyel zon gelişmediğinden bir etki gözlenmemiştir. 1.5 ml rezene özütü ile hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin antibakteriyel etkilerinin en çok *P. aeruginosa* 'a karşı (9.1 mm); 2 ml ile hazırlanan partiküllerde ise en çok *S. aureus* 'a karşı (9.7 mm) olduğu gözlemlenmiştir. *B. subtilis*, *E.coli*, *C. albicans*'a karşı hiçbir dozda aktivite gözlemlenmemiş olup, 3.5 ml rezene özütü ile hazırlanan partiküllere karşı diğer mikroorganizmalarda da zon oluşumu göstermemiştir.

Çizelge 5.10. SiO₂@Ag partiküllerinin (rezene özütü, aktifleştirilmemiş silika) mikroorganizmalara karşı gösterdikleri etkilerin inhibisyon zon değerleri

Mikroorganizmaların inhibisyon zon çapları (mm)					
Bitki özütü (rezene) miktarları (ml)	Gram pozitif		Gram negatif		ökaryot
	<i>Staphylococcus Aureus</i>	<i>Bacillus Subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
1.0	-	-	-	-	-
1.5	8.7	-	-	9.1	-
2.0	9.7	-	-	8	-
2.5	9.2	-	-	7.5	-
3.5	-	-	-	-	-



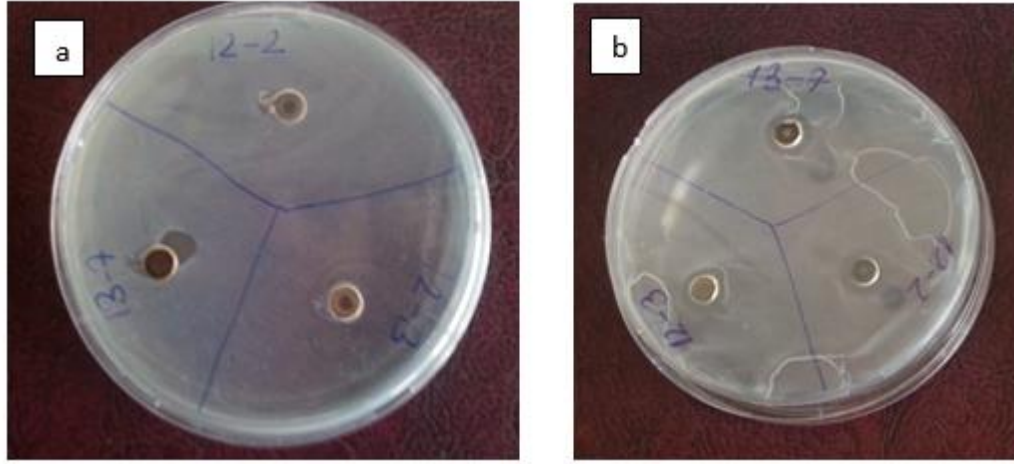
Şekil 5.133. SiO₂@Ag partiküllerinin (rezene özütü, aktifleştirilmemiş silika) (a) *S. aureus*'a karşı (b) *P. aeruginosa*'a karşı antibakteriyel aktiviteleri

SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinin yapılan denemelerde bir antibakteriyel etki vermediği gözlenmiştir. Bunun nedeni silika partiküllerinin yüzeyindeki Ag NP'in TiO₂ tabakasıyla tamamen kaplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı silan bileşikleriyle hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin antibakteriyel etkileri çizelge 5.11.'de gösterilmiştir. En yüksek antibakteriyel etki CPTMS ile hazırlanan partikülde olup *S. aureus*'e karşı 11.36 mm'lik inhibisyon zonu ölçülmüştür. Buna karşın APTES ile hazırlanan partiküllerin diğerlerine göre daha fazla mikroorganizmaya (*E. coli*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*) karşı antibakteriyel etki gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.134./12-3). Vazquez-Muñoz vd., (2014) çalışmasında da SiO₂@Ag partiküllerinin hücre duvarının parçalanmasına sebep olarak öncelikle DNA'nın yapısının bozulmasına sonra da mitokondriyal hasarlara neden olarak hücrelerin üreyememesine neden olduklarını bildirmişlerdir.

Çizelge 5.11. Farklı silanlar ile hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin inhibisyon zon değerleri

Mikroorganizmaların inhibisyon zon çapları (mm)					
Silan bileşikleri	Gram pozitif		Gram negatif		ökaryot
	<i>Staphylococcus Aureus</i>	<i>Bacillus Subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
APTMS	9.8	8.2	-	-	-
CPTMS	11.36	-	-	-	10.53
APTES	9.43	9.3	-	9.95	7.4
MPTES	8.23	-	-	-	-

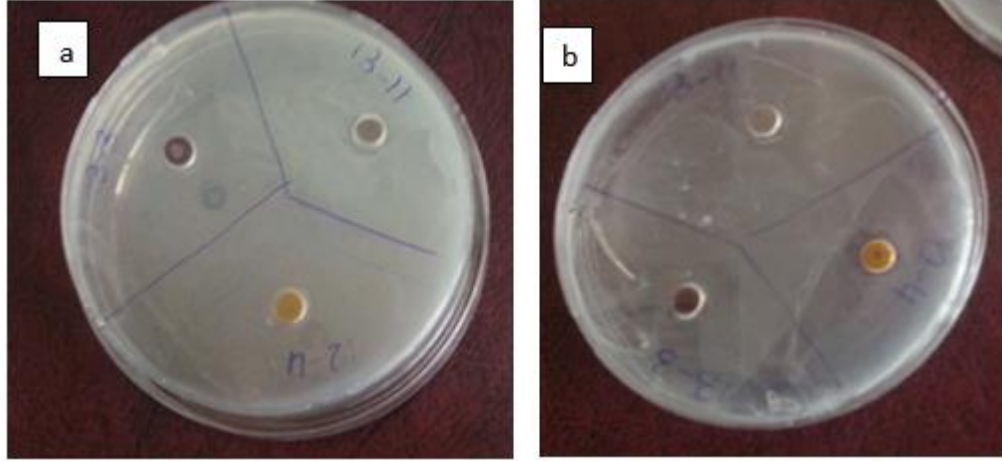


Şekil 5. 134. Farklı silanlar ile SiO₂@Ag partiküllerinin (a) E. Coli' ye karşı (b) S. aureus'a karşı antibakteriyel aktiviteleri

Elde edilen bu verilere göre gram pozitif bakterilerin gram negatif bakterilere göre antimikrobiyal aktivitelerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde de (Dizaj vd., 2014) gram pozitif bakterilerin metal nanopartiküllerine karşı daha hassas olduğu belirtilmiştir. Bunun da gram pozitif bakterilerin de bulunan negatif yüklü teikoik asit tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

E. coli'nin ise SiO₂@Ag partiküllerine karşı zon vermemesinin nedeninin ise partikül şekli ve boyutundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca kullanılan besi yerinin katı fazda olması bakterilerin hareketlerini kısıtladığından dolayı nanopartikül ile temas sınırlandırılmıştır. Bununla beraber bakterilerde bulunan sil operonu ve kromozomal gen bölgelerinin gümüş nanopartiküllerine karşı direnç geliştirebilme kabiliyetlerini arttırmaktadır.

Sentezlenen $\text{SiO}_2@\text{Au}$, $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin antibakteriyel etkileri *B. subtilis*, *E. coli*, *C. albicans*, *S. aureus* ve *P. aeruginosa* 'ya karşı denenmiştir. Bu bakterilere karşı yüksek antibakteriyel etki gösteren $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinin aksine $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinde herhangi bir etki gözlenmemiştir (Şekil 5.135.).



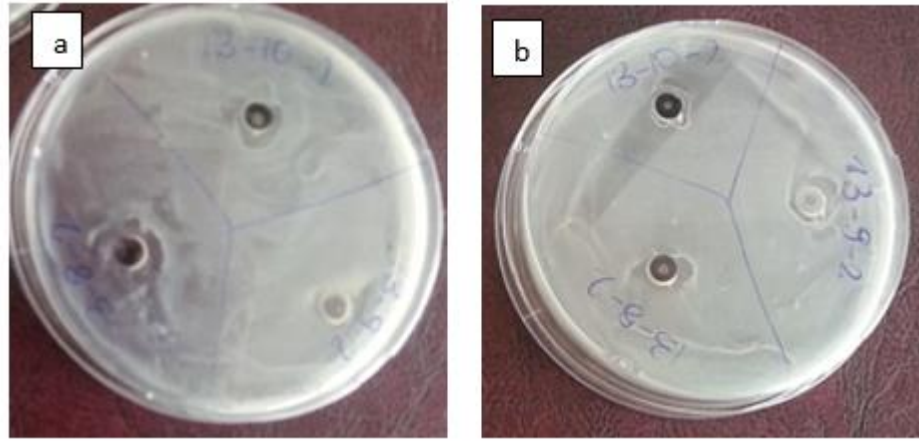
Şekil 5.135. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin (a) *E. Coli*'ye karşı (b) *C. albicans*'a karşı antimikrobiyal aktivite

TiO_2 kaplanmış $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülleri de beklenildiği gibi bir antimikrobiyal aktivite göstermemiştir.

Farklı silan bileşikleri ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin antimikrobiyal aktiviteleri sonucunda elde edilen inhibisyon zon çapı değerleri çizelge 5.12.'de verilmiştir. Bu partiküllerin bakteriler üzerinde herhangi bir antibakteriyel aktivitesi gözlemlenmezken APTES ve MPTES ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin *C. albicans* üzerinde yüksek antimikrobiyal aktiviteleri göstermiştir (Şekil 5.136.(a)). Humberto vd., (2015) antimikrobiyal etkinin fulgal yapının dış zarında oluşan hasar ve biyofilm yapısını oluşturan filamentasyonun inhibe olması ile antimikrobiyal aktivitenin olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 5.12. Farklı silan bileşikleri ile hazırlanan SiO₂@Au partiküllerinin inhibisyon zonları

Mikroorganizmaların inhibisyon zon çapları (mm)					
Silan bileşikleri	Gram pozitif		Gram negatif		ökaryot
	<i>Staphylococcus Aureus</i>	<i>Bacillus Subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
APTMS	-	-	-	-	-
CPTMS	-	-	-	-	-
APTES	-	-	-	-	11.95
MPTES	-	-	-	-	13.30



Şekil 5.136. Farklı silan bileşikleri ile hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinin (a) *C. albicans*' ye karşı (b) *S. aureus*'a karşı antimikrobiyal aktiviteleri

5.4. Fotokatalitik Aktivite

Bu bölümde, daha öncesentezlenen SiO₂@Ag, SiO₂@Au, SiO₂@Ag@TiO₂(CTAB), SiO₂@Ag@TiO₂(PVP), SiO₂@Au@TiO₂(CTAB) ve SiO₂@Au@TiO₂(PVP) partiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Metilen mavisi (MM) ve metil oranj (MO)' ın fotokatalitik % giderimleri, degradasyon hız sabitleri (k) ve yalancı birinci dereceden (Pseudo First-Order) kinetik modele göre korelasyon sabitleri (R²) hesaplanmıştır.

5.4.1. Ag NP ile hazırlanan partiküllerin fotokatalitik aktiviteleri

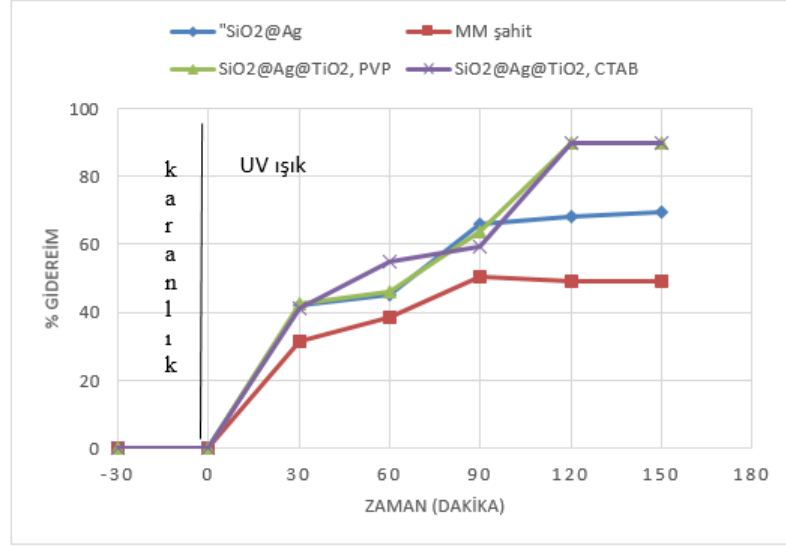
SiO₂@Ag, SiO₂@Ag@TiO₂(CTAB) ve SiO₂@Ag@TiO₂(PVP) partiküllerin metilen mavisi (MM) ve metil oranj (MO) fotokatalitik giderimleri incelenmiş, elde edilen bulgular aşağıda verilmiş ve tartışılmıştır.

Şekil 5.137.'da bu partiküllerin metilen mavisi % giderimleri görülmektedir. Bu verilerden %90 ile en fazla giderimin SiO₂@Ag@TiO₂(CTAB) ve SiO₂@Ag@TiO₂(PVP) partiküllerine ait olduğu anlaşılmaktadır.

SiO₂@Ag partiküllerinin TiO₂ ile kaplanmasından sonra gideriminin % 20 arttığı açıkça Şekil 5.137.'da görülmektedir. PVP ve CTAB kullanılarak hazırlanan her iki partikül fotokatalitik giderimde aynı aktiviteyi göstermiştir. Literatürde MM bozunmasında Ag katkılı TiO₂ kabuğun TiO₂ nin tek başına yaptığı giderimden daha yüksek bir giderim gerçekleştirdiği belirtilmiştir (Dong vd., 2013). Bu çalışmada da silika partiküllerinin yüzeyine bezenmiş Ag NP'in, TiO₂'nin aktivitesini arttırdığı gözlenmiştir.

Ag nanopartiküller elektron yakalama yeteneğine sahip olması nedeniyle ultraviyole ışınması altında TiO₂'nin iletim bandındaki elektronların artmasını ve elektron-boşluk aralığının tekrar birleşmesini yavaşlatmaktadır (Kumar vd., 2015) .

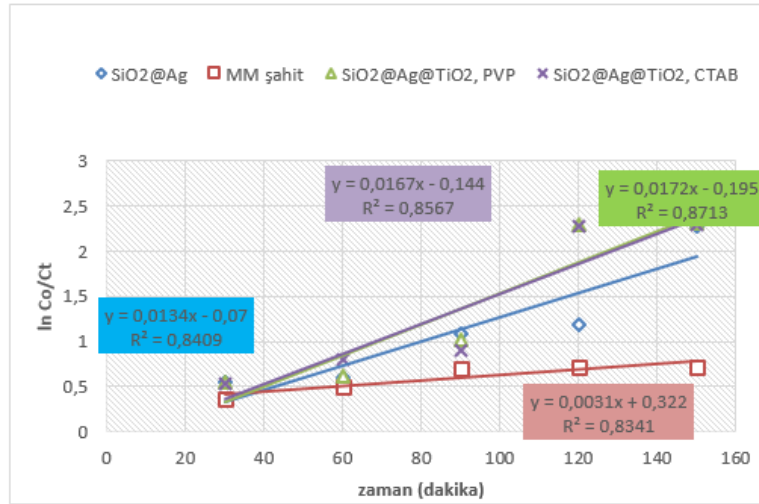
Heterojen sistemlerde fotodegradasyon, partiküllerin yüzeyinde adsorpsiyonun oluşması nedeniyle çalışma fotodegradasyon mekanizması ve kinetik için organik yüzeylerde adsorpsiyonun da yorumlanmasını gerektirir. Çizelge 5.13.'te Ag NP bezeli partiküllerde degradasyon hızının artarken adsorpsiyon kapasitesinin (q_t) arttığı görülmektedir. Burada k degradasyon hız sabiti, R² ise Şekil 5.138.'daki grafikten hesaplanan korelasyon sabitidir. Ag NP bezeli partiküllerin kinetik sabitlerinde, TiO₂ ile kaplanması sonucu beklenildiği gibi tüm değerlerle birlikte adsorpsiyon kapasitesinde de artışa neden olmuştur. Korelasyon sabitlerinin birbirine ve 1'e yakın olması bu fotokatalitik bozunmanın birinci dereceden kinetik modele uygunluğunu göstermektedir (Pandey vd., 2015).



Şekil 5.137. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MM'ne ait % giderimleri

Çizelge 5. 13. MM ile fotokatalitik giderim kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

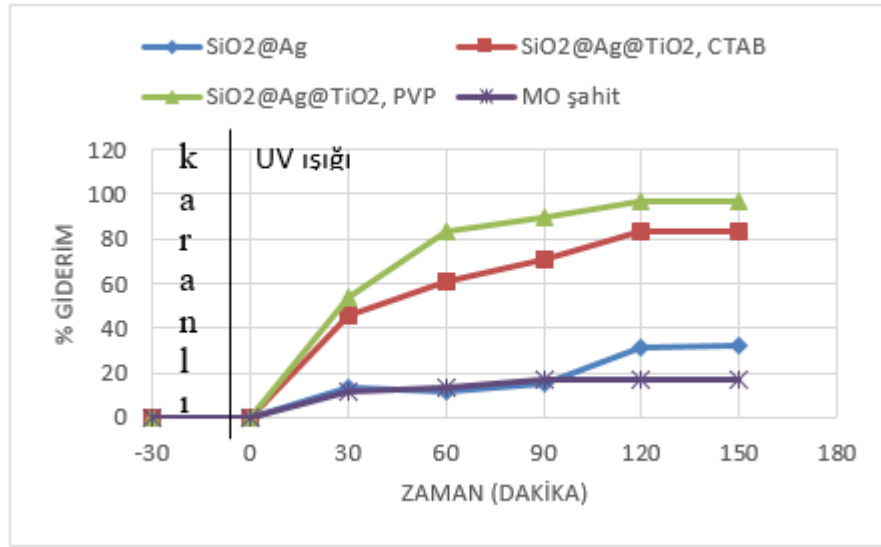
Partiküller	% Giderim	q_t	$k \times 10^2$	R^2
SiO ₂ @Ag	70	3.41	1.3	0.84
SiO ₂ @Ag@TiO ₂ (CTAB)	90	4.48	1.7	0.86
SiO ₂ @Ag@TiO ₂ (PVP)	90	4.50	1.7	0.87



Şekil 5.138. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MM giderimine ait kinetik parametrelerin değişimi

Elde edilen $\text{SiO}_2@\text{Ag}$, $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ (CTAB), $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ (PVP) partiküllerinin metil oranj % giderimleri Şekil 5.139.'de görülmektedir. % 50-60'lık bir fark ile TiO_2 kaplı partiküllerde daha fazla giderim olduğu görülmektedir.

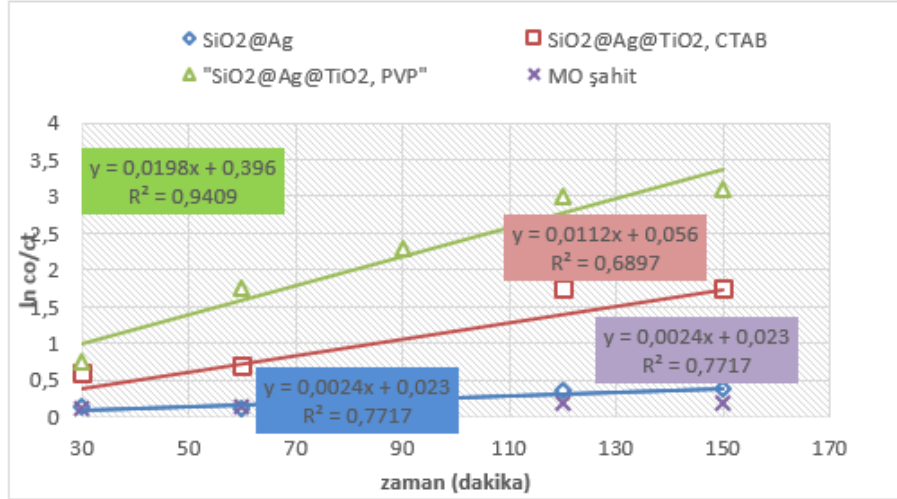
Bu partiküllerin kinetik parametreleri ve korelasyon sabitleri Şekil 5.140.'te verilen grafiklerden hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 5.24.'te belirtilmiştir. Buradan Ag bezeli partiküller ile TiO_2 kaplı partiküller karşılaştırıldığında TiO_2 kaplı partiküllerin daha fazla giderim yaptığı buna bağlı olarakta korelasyon ve degradasyon hız sabitlerinin attığı görülmektedir. $R^2=0.94$, $k= 2 \times 10^{-2}$ ve % 97'lik bir giderimle en iyi fotodegradasyon $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ (PVP) partikülünde görülmektedir.



Şekil 5.139. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MO'a ait % giderimleri

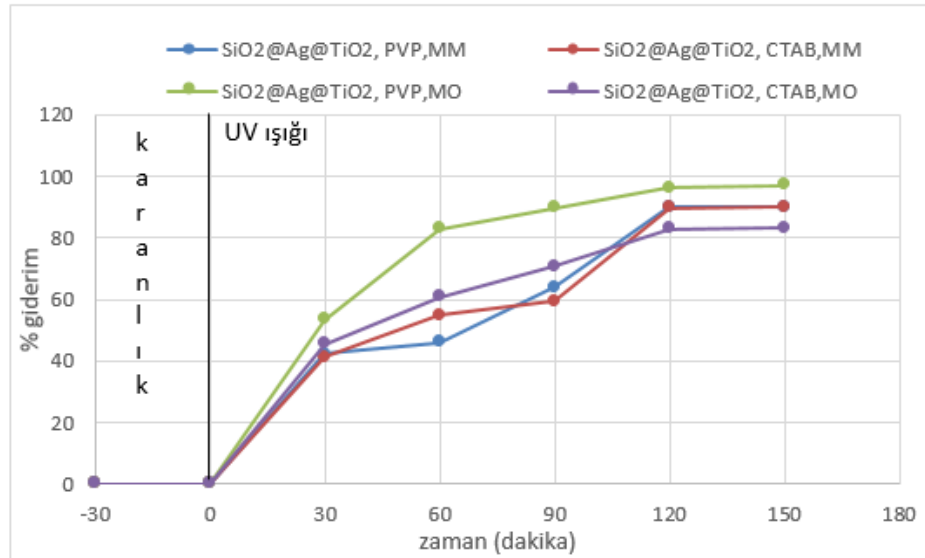
Çizelge 5.14. MO ile fotokatalitik giderim kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Partiküller	% Giderim	q_t	$k \times 10^2$	R^2
$\text{SiO}_2@\text{Ag}$	31.8	1.58	0.2	0.77
$\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2(\text{CTAB})$	83	4.14	1.1	0.69
$\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2(\text{PVP})$	96.9	4.82	2.0	0.94



Şekil 5.140. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MO giderimine ait kinetik parametrelerin değişimi

Ag NP ile hazırlanan partiküllerin MM ve MO için fotokatalitik aktiviteleri Şekil 5.141.'te karşılaştırılarak verilmiştir. Bu partiküllerde her iki organik bileşik içinde giderimin yüksek olduğu görülmektedir. SiO₂@Ag@TiO₂ (PVP) partikülü MO bozunması için % 97 ile en iyi fotokatalitik giderime sahiptir. Bu partikül için MO ve MM bozunması birbirine yakın olmakla birlikte MO bozunmasının daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun MO'nın kimyasal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Andronic ve Duta, 2008). Ag NP bezeli TiO₂ kaplı partiküllerin sadece Ag NP bezeli silikalardan daha iyi fotokatalitik giderim yaptığı görülmüştür (Naraginti vd., 2015).



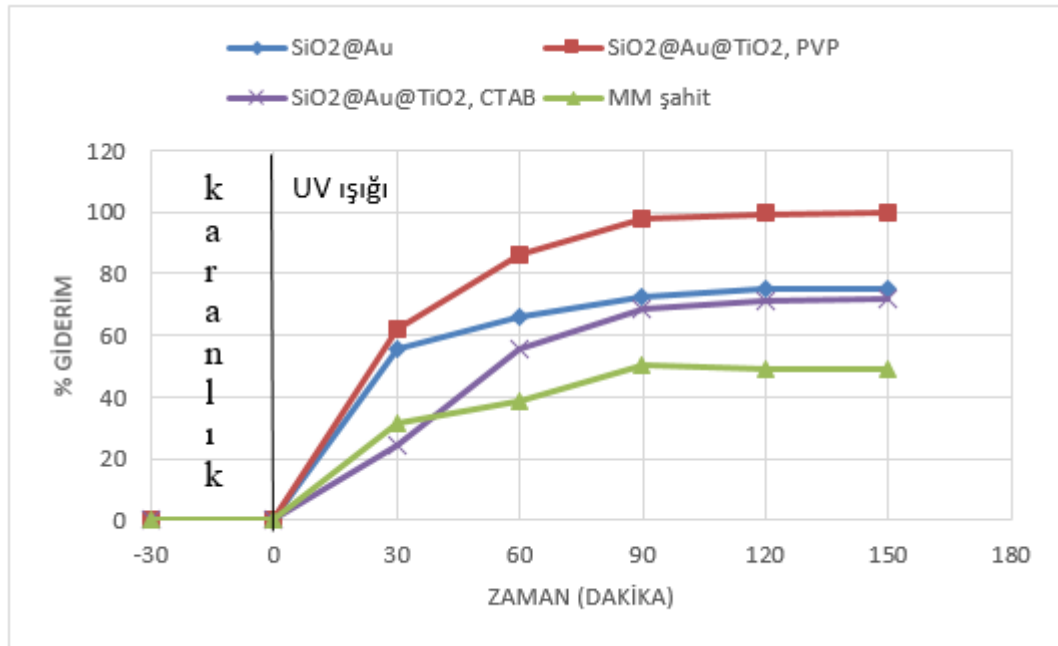
Şekil 5.141. Ag NP ile sentezlenen partiküllerin MO, MM giderimleri

5.4.2. Au NP ile hazırlanan partiküllerin fotokatalitik aktiviteleri

SiO₂@Au, SiO₂@Au@TiO₂ (CTAB) ve SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partiküllerinin MM ve MO'a ait % giderimleri ve kinetik parametreleri aşağıda verilmiş, bulgular tartışılmıştır.

Şekil 5.142.'da bu partiküllerin MM giderimleri görülmektedir. Bu verilerden SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partikülü % 99.9 ile en fazla fotokatalitik giderime sahiptir.

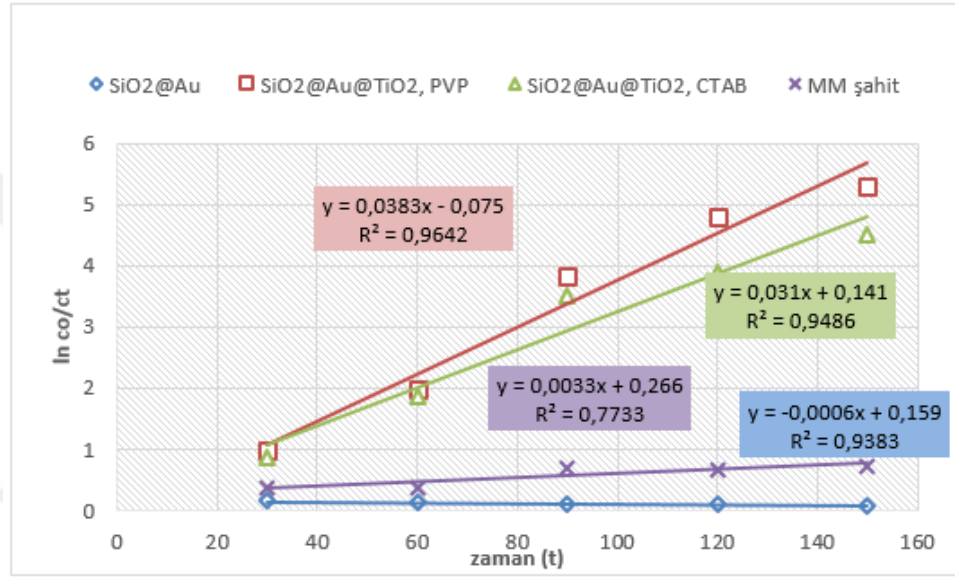
SiO₂@Au ve SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi ile % giderimlerinin paralel bir davranış gösterdiği görülmektedir (Çizelge 5.15.). Bu partiküllerin Şekil 5.143.'den hesaplanan kinetik parametreleri incelendiğinde ise birbirlerine yakın olmakla birlikte degradasyon (k) ve korelasyon sabitinin (R²) de TiO₂ kaplı partiküllerde biraz daha arttığı görülmektedir. Bu durum, partiküllerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve Langmuir yüzey alanlarının birbirine yakın olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partikülleri 0.96 korelasyon sabiti ile 1'e en yakın değer olup en iyi fotokatalitik giderim gösterdiği anlaşılmaktadır. Hesaplanan verilerden bu partiküllere ait fotodegradasyon tepkimesinin yalancı birinci dereceden (Pseudo First-Order) kinetik modele uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 5.142. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MM'ne ait % giderimleri

Çizelge 5.15. MM ile fotokatalitik giderim kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Partiküller	% Giderim	q_t	$k \times 10^2$	R^2
SiO ₂ @Au	75	3.64	0.06	0.93
SiO ₂ @Au@TiO ₂ (CTAB)	70	3.44	3.1	0.95
SiO ₂ @Au@TiO ₂ (PVP)	99	4.98	3.8	0.96



Şekil 5.143. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MM giderime ait kinetik parametrelerin değişimi

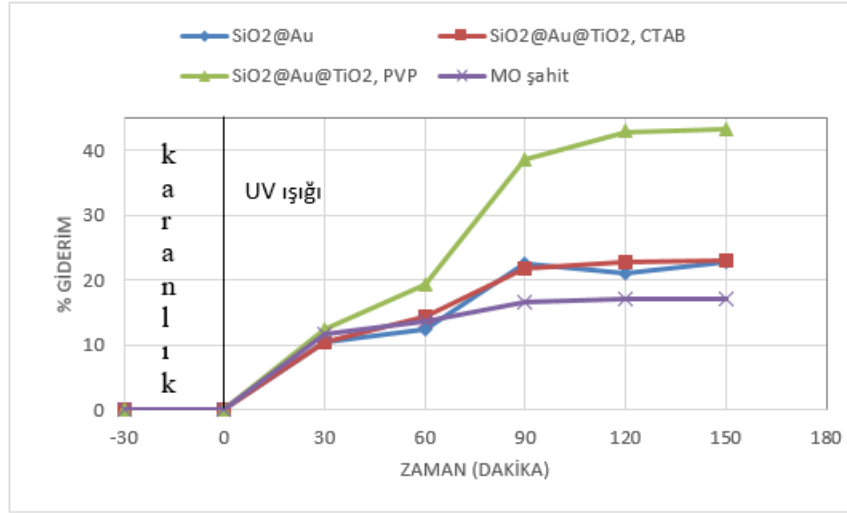
SiO₂@Au ve SiO₂@Au@TiO₂ partiküllerine ait MO giderimleri ise Şekil 5.144.'te verilmiştir. Bu verilerden en iyi giderimin SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partiküllerine ait olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 5.16.'da ise kinetik parametre ve korelasyon sabitleri ile adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir. Şekil 5.145.'da hesaplanan bu veriler karşılaştırıldığında TiO₂ kaplı partiküllerin, k sabitleri, % giderimleri, q_t 'leri ve R^2 'nin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu artışın nedeni TiO₂ kabuğundaki iç yüzeyden dış yüzeye elektron iletiminin daha kolay olması ve daha fazla serbest radikal oluşumudur (Dong vd., 2013). Bunun sonucunda bu partiküllerin fotokatalitik giderimi artmış olduğu düşünülebilir.

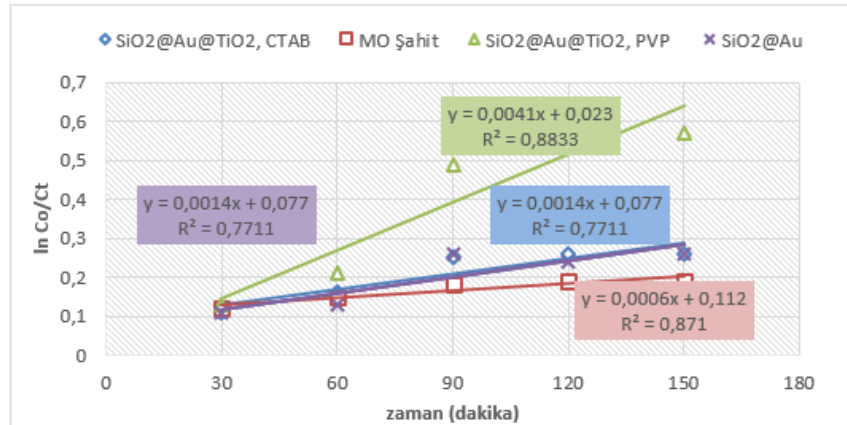
SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partiküllerindeki korelasyon sabitinde (R^2) 0.99 değeri ile 1'e çok yakın olması fotokatalitik bozunmanın en iyi şekilde gerçekleştiğini yani birinci dereceden kinetik teoriye uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5. 16. MO ile fotokatalitik giderim kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Partiküller	% Giderim	q_t	$k \times 10^2$	R^2
SiO ₂ @Au	22.8	1.06	0.1	0.77
SiO ₂ @Au@TiO ₂ (CTAB)	23	1.14	0.1	0.77
SiO ₂ @Au@TiO ₂ (PVP)	43.2	2.15	0.4	0.88



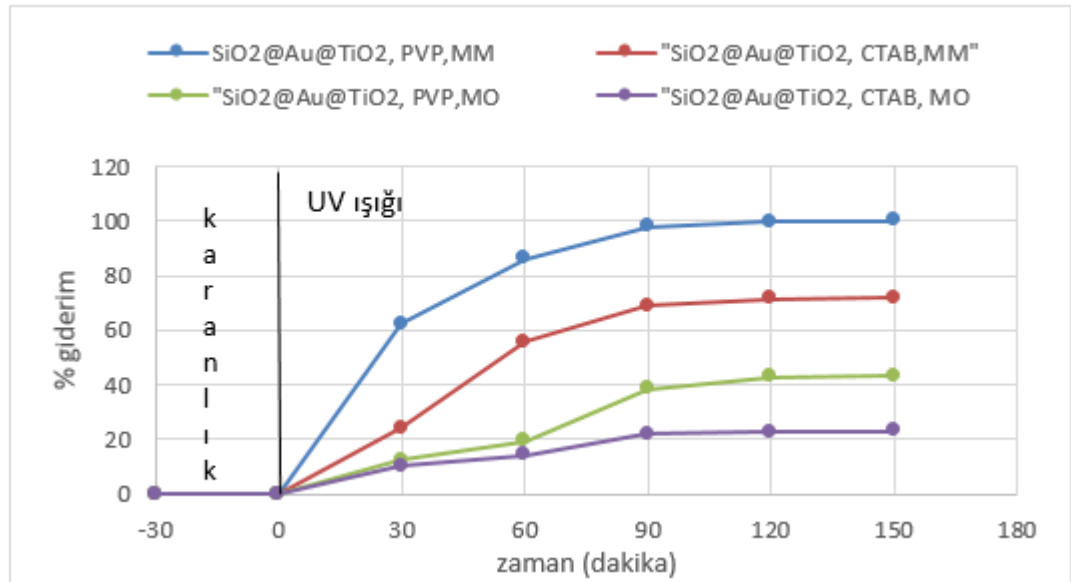
Şekil 5.144. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MO'a ait % giderimleri



Şekil 5.145. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MO giderime ait kinetik parametrelerin değişimi

Au NP ile hazırlanan partiküllerin MM ve MO için fotokatalitik aktiviteleri Şekil 5.146.'te karşılaştırılarak verilmiştir. Bu partiküllerde MM giderimlerinin MO giderimlerinden yüksek olduğu görülmektedir. En iyi fotokatalitik giderimi MM için % 99.9 ile SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partikülü göstermiştir. MM giderimlerinde degradasyon bozunma hızları da MO'dan büyük olup daha hızlı bozunduğunu göstermektedir. Bu partiküllerin tümünün korelasyon sabitleri birbirine ve 1'e yakın olmakla birlikte MM ile yapılan giderimde daha büyük olduğu görülmektedir. k'nın 1'e yakın çıkması yalancı birinci dereceden kinetik modele yani fotokatalitik giderim için uygun partiküller olduğunu göstermektedir. Her iki partikül için PVP ile hazırlanan partiküller daha yüksek giderim göstermiştir. Buna CTAB'a göre daha az dallanmış yapıya sahip PVP'nin kimyasal yapısından kaynaklanan minimum itmelerden dolayı oluşan elektrostatik alan ve polarizasyonun neden olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca bu bağlayıcıların kabuk kalınlığını etkilemesinden dolayı PVP ile hazırlanan partiküllerde daha fazla giderim görülmüştür (Xi vd., 2014).



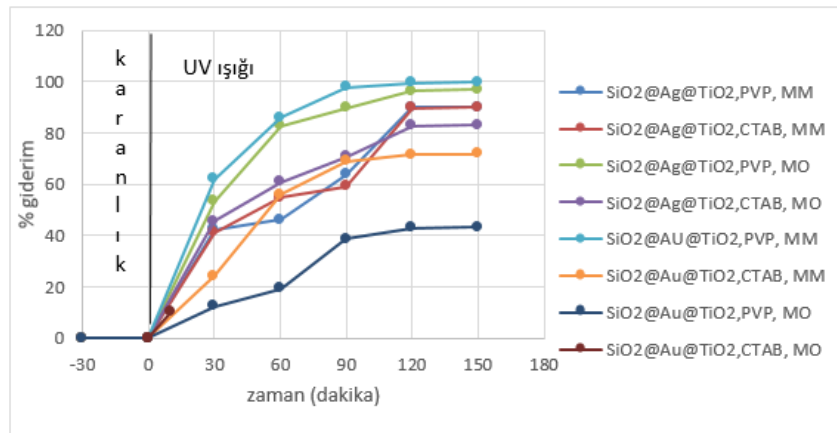
Şekil 5.146. Au NP ile sentezlenen partiküllerin MM ve MO'a ait % giderimleri

5.4.3. Partiküllerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

Yukarıdaki bölümde TiO_2 ile kaplı partiküllerin, sadece Ag ve Au bezeli (TiO_2 ile kaplanmayan) silika partiküllerinden daha iyi fotokatalitik giderim yaptıkları belirtilmişti. Burada TiO_2 ile kaplı partiküllerin MM ve MO % giderimlerinin karşılaştırılması Şekil 5.147.'de verilmiş ve tartışılmıştır.

Bu verilerden $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinin giderimleri birbirine yakın olmasına karşın PVP ve CTAB ile hazırlanan partiküller arasında da fotokatalitik aktivite farklılığı görülmektedir. Bu partiküllerin içerisinde en yüksek değere % 99.9 ile PVP ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partikülleri sahiptir. PVP ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partikülleri yapısında bulunan PVP, Ti-OH ve MM ile kompleks oluşturmuş ve MM, UV ışık altında TiO_2 yüzeyine daha çok adsorplanmıştır. Adsorpsiyon sonrası SiO_2 'de elektronlar tekrar uyarılarak iletim bandındaki elektronların artmasını sağlayarak daha fazla oksijen radikali oluşumuyla fotokatalitik giderimi artırdığı düşünülmektedir.

Metil oranjin negatif yüküne, pozitif yüklü bir surfaktan olan CTAB, dallanmış yapısından kaynaklanan itmelerden dolayı partikülün yüzeyinde yeterli miktarda MO moleküllerinin adsorplanmasını engellemiştir. Buna karşın PVP'nin, CTAB'a göre daha az dallanmış yapıda olmasından dolayı optimum itme ile verimli bir dispersiyon sağlanmış ve biraz daha fazla giderim gözlemlenmiştir.



Şekil 5.147. TiO_2 kaplı partiküllerin MM ve MO giderimlerinin karşılaştırılması

Au NP, tıpkı Ag NP gibi 3d ve 4d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden dolayı UV-Vis bölgede absorpsiyon gösterirler. $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Bu etki de fotokatalitik degradasyonu arttırmaktadır.

SiO₂'nin bant aralığı TiO₂'nin bant aralığından dardır. Au NP, çift elektromanyetik alan oluşturarak partikülün yüzeyinde (bağlandığı yerde) negatif alan meydana getirmiş ve SiO₂ ile TiO₂ arasında elektron transfer görevini görmüştür. Metilen mavisi heterosiklik katyonik bir bileşik olup, negatif yüklü yüzeylere karşı bir ilgisi vardır. Bu nedenle ışığa duyarlı elektronlar UV altında ters yöne (TiO₂ içine) göç ederek elektron-boşluk arasının tekrar birleşmesini engeller, ve .O₂⁻ radikalinin oluşumunu sağlayarak MM bozunmasını daha çok arttıırırlar (Huerta Aguilar vd., 2015). Şekil 5.147.'de partiküllerin MM giderimlerinin MO giderimlerinden daha iyi verimle gerçekleşmesi de bunu doğrulamaktadır.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Bu çalışmada tüm sentez ve uygulamalar oda koşullarında, yeşil kimya ilkelerine uygun gerçekleştirilmiştir.
2. Normal laboratuvar sıcaklığında elde edilen silika partikülleri FTIR, SEM, XRD ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir.
3. SEM görüntülerinden silikaların amorf, monodispers, pürüzsüz, düzgün, küresel formda ve ortalama çapının 150-400 nm boyutta olduğu tespit edilmiştir.
4. $\text{SiO}_2@\text{M}@\text{TiO}_2$ (M = Au, Ag) kompozit partiküllerindeki silika çekirdeği inert bir malzeme olup hem Ag ve Au NP için hem destek malzemesi hem de dezenfektan ve fotokatalitik aktivite için stabilizör olarak görev yapmıştır.
5. Ag NP ve Au NP'in sentezi güneş ışığında yeni ve basit bir yöntem olan biyosentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
6. Nanopartikül sentezinde çıkış maddesi olarak Ag NP için AgNO_3 ; Au NP'i sentezi için ise HAuCl_4 çözeltisi kullanılmıştır.
7. Ag NP'in biyosentezi için antioksidan özellikleri olan kekik ve rezene; Au NP'in biyosentezi için ise biberiye ve zeytin karasuyu kullanılmıştır.
8. Ag NP'in sentezinde AgNO_3 derişimi, bitki miktarı, AgNO_3 /bitki özütü oranı incelenmiştir. En uygun şartlar 0.01 M AgNO_3 , 2 gram bitki ve 30 ml/2 ml bitki özütü oranı olarak belirlenmiştir.
9. Au NP'in sentezinde en uygun şartların HAuCl_4 çözelti derişimi 0.001 M, HAuCl_4 /bitki özütü oranının da biberiye için 30 ml/4 ml, zeytin karasu için 30 ml/0.25ml olduğu belirlenmiştir.
10. Metal nanopartiküllerin oluşumları UV-Vis spektrofotometresi ile izlenmiştir.
11. Elde edilen Ag NP'i küresel monodispers yapıda ve ortalama çapının ise 15-30 nm arasında değiştiği SEM görüntülerinde doğrulanmıştır.
12. Au NP'in TEM görüntüsünden küresel ve elips yapıda, ortalama çapının ise 10-25 nm arasında olduğu belirlenmiştir.

13. Aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş silikalar modifiye edilmiş, bezeme ve kaplama işlemleri aktifleştirilmemiş silika üzerinden gerçekleştirilmiştir.
14. Bu partiküllerdeki fonksiyonel gruplar ve yüzeydeki modifikasyonlar FTIR spektrumları alınarak tespit edilmiştir.
15. Çalışmalarda, daha az kimyasalın kullanılması, işlem basamaklarının azalması ve yeşil kimyaya uygunluk sağlanmıştır.
16. Modifikasyonda, modifiye ajanı olarak APTMS kullanılmıştır. Bu silan bileşiği yanında CPTMS, APTES ve MPTES bileşikler kullanılarak da modifiye işlemi yapılmış Ag ve Au nanopartiküllerin silika yüzeyine bezemesi gerçekleştirilmiştir.
17. SEM analizi ile silika yüzeyindeki modifikasyon işleminin gerçekleştiği morfolojik olarak doğrulanmıştır.
18. Yeşil kimya ilkerine uygun olarak biyosentezle elde edilen Ag NP ve Au NP sol jel yöntemi kullanılarak aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş silika üzerine bezenmiş, $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partikülleri sentezlenmiştir.
19. $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerinin sentezinde iki yöntem kullanılmış ve başarılı olmuştur. Birincisinde silika üzerine bezenen metal iyonu (Ag^+ , Au^{3+}) bitki özütü ile güneş ışığında indirgenmiştir. İkincisi ise bitki özütü ile indirgenmiş olan Ag NP ve Au NP silika üzerine bezenmiştir.
20. Her iki yöntemde $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partikülleri için başarı elde edilirken $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülleri için ise sadece ikinci yöntemle başarılı olunmuştur.
21. Çalışmalar su ve etanol ortamında gerçekleştirilmiş, su ortamında yapılan çalışmaların, hem altın hem de gümüş bezeme için daha başarılı olduğu saptanmıştır.
22. Su ortamında hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinde kekik ve rezene için tüm silika türlerinde başarıyla bezeme gerçekleşmiştir.
23. Etanol ortamında yapılan bezeme işleminde aktifleştirilmiş silika üzerine sadece 0.5 ml bitki özütü ile $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partikülleri başarıyla sentezlenmiştir.
24. $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partikülleri su ortamında modifiye silika üzerine biberiye özütü ve zeytin karasuyu kullanılarak indirgenmiş Au NP'in bezenmesiyle elde edilmiştir. En iyi bezemenin biberiye ile indirgenmiş Au NP ile yapılan bezeme olduğu tespit edilmiştir.

25. SEM, TEM, FTIR, XRD ve TGA analizleri SiO_2 yüzeyinde Ag ve Au NP'in varlığı doğrulanmıştır.
26. Farklı silan bileşikleri kullanılarak elde edilen $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ partiküllerinde bezeme en iyi verimle CPTMS ile; $\text{SiO}_2@\text{Au}$ partiküllerin eldesinde ise APTMS ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar XRD, TGA, SEM ve SEM-EDS analizleri ile konfirme edilmiştir.
27. FTIR spektrumunda çekirdek-kabuk yapılarında silikanın çekirdek olarak büyük bir kısmını oluşturması yüzeydeki metal miktarının silikaya oranla çok daha az olması spektrumlarda fazla bir değişikliğe neden olmamıştır.
28. Silikanın çok hızlı ve fazlaca nem tutuyor olması; bağlanan suyun hem moleküler su hem de hidrojen köprüleri şeklindeki piklerin o bölgelerde beklenen pikleri kapatması FTIR sonuçlarını etkilemiştir.
29. SEM görüntüleri sentezlenen partiküllerin homojen ve tek dağılımlı olduğunu ortaya koymuştur.
30. $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partikülleri sentezi su ve etanol ortamında gerçekleştirilerek farklı kalınlıklarda TiO_2 kabuk yapısına sahip partiküllerin eldesi mümkün olabilmektedir.
31. Sentezlerde TiO_2 çıkış maddesi olarak TiCl_4 , bağlayıcı olarak ise PVP ve CTAB kullanılarak başarılı olunmuştur.
32. Kalınlığı 10-15 nm arasında değişen TiO_2 kabuğuna sahip $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partikülleri su ortamında PVP ile gerçekleştirilmiştir.
33. Su ortamında CTAB ile hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partiküllünün kabuk kalınlığı 7-10 nm, $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinde ise 15-25 nm arasında gerçekleşerek başarılı olunmuştur.
34. Etanol ortamında PVP ile yapılan TiO_2 kabuk kalınlığı $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ partikülünde 7-9 nm, $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinde ise 11-13 nm arasında gerçekleşmiştir.
35. Bu verilere göre TEM görüntülerinden $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ partiküllerinde en kalın kabuk yapısına su ortamında CTAB ile, en ince kabuk yapısına ise etanol ortamında PVP ile hazırlanan partikülde rastlanmıştır.

36. SiO₂@Ag@TiO₂ partiküllerinde en kalın kabuk yapısının su ortamında PVP, en ince kabuk yapısının ise etanol ortamında PVP ile hazırlanan partikülde olduğu belirlenmiştir.
37. Aktifleştirilmiş silika ve bitki özütleri ile hazırlanan SiO₂@Ag partiküllerinde gram pozitif *S.aureus*, *B.subtilis* ve gram negatif olan *P. aeruginosa* 'a karşı; aktifleştirilmemiş silika ve bitki özütü ile hazırlanan partikülde ise gram pozitif *S.aureus*, ve gram negatif *P. aeruginosa* 'a karşı antibakteriyel etki gözlemlenmiştir.
38. SiO₂@Ag partiküllerinde gram pozitif bakterilerin inhibisyon zon çaplarının gram negatif bakterilere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
39. Farklı silan bileşikleriyle hazırlanan SiO₂@Ag partikülleri gram pozitif *S.aureus*, *B.subtilis* ve gram negatif olan *P. aeruginosa* 'a karşı etki göstermiştir.
40. En yüksek antibakteriyel etki CPTMS ile hazırlanan partiküllerde, gram pozitif *S.aureus* ve *C.albicans*; APTES ile hazırlanan partikülde gram negatif *P. aeruginosa* 'a karşı görülmüştür.
41. Bu çalışmada uygulanan partiküllerin hiçbir *E.coli*' ye karşı zon vermemiştir.
42. SiO₂@Au, SiO₂@Ag@TiO₂, SiO₂@Au@TiO₂ partikülleri hiçbir mikroorganizmaya karşı zon vermezken, farklı silan bileşikleriyle hazırlanan SiO₂@Au partiküllerinden APTES ve MPDES ile hazırlanan partiküller *C. albicans* 'a karşı yüksek antibakteriyel etki göstermiştir.
43. Bu antibakteriyel bulgular, partiküllerin tıp alanında kullanılan malzemeler için kaynak olabileceğini göstermektedir.
44. TiO₂ kaplı partiküllerin, her iki organik bileşik için (MO ve MM) daha yüksek fotokatalitik giderim gösterdiği görülmüştür.
45. MM ve MO için SiO₂@Ag, SiO₂@Ag@TiO₂(CTAB), SiO₂@Ag@TiO₂(PVP) partikülleri karşılaştırıldığında en yüksek fotokatalitik etki SiO₂@Ag@TiO₂(PVP) partikülleri ile sağlanmıştır.
46. SiO₂@Ag@TiO₂(PVP) partiküllerinin degradasyon sabiti 2×10^{-2} 'dir. Hesaplanan korelasyon sabiti ise 1'e ve birbirine yakın olması yalancı (pseudo) birinci mertebeden kinetik modele uygun ve iyi bir fotokatalizör olduklarını göstermektedir.

47. SiO₂@Au, SiO₂@Au@TiO₂ (CTAB) ve SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partiküllerinin MM ve MO için fotokatalitik giderimleri karşılaştırıldığında en yüksek etkinin (MM için) SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partikülleri ile sağlandığı görülmüştür.
48. SiO₂@Au@TiO₂ (PVP) partiküllerinin degradasyon hız sabiti 4×10^{-2} olup Ag NP ile hazırlananlara göre iki kat daha hızlı giderim yaptığı tesbit edilmiştir. Korelasyon sabiti (R^2) 0.94 olup tıpkı Ag NP gibi yalancı (pseudo) birinci mertebeden kinetik modele uygun, iyi bir fotokatalizör olduklarını göstermektedir.

6.1. Öneriler

1. Bu çalışmada kullanılan yöntemler biyomedikal uygulamalar için oldukça ucuz, hızlı, toksik olmayan, çevre dostu uygulanabilir yöntemlerdir.
2. Sentezlenen partiküller hem antimikrobiyel hem de fotokatalitik olmasıyla çeşitli alanlarda, düşük maliyetli ve ekonomik bir malzeme olma özelliği gösteren malzemelerdir.
3. Bu çalışma Au ve Ag NP'in biyosentezinin düşük maliyetli ve ekonomik olarak tarımsal atık malzemeler (zeytin kara suyu) ve bitkilerle gerçekleştirebileceğini göstermiştir.
4. Özellikle Au NP'in biyosentezle elde edilmesi bu partiküllerin tıp, kataliz, biyosensörler, kimyasal sensörler, çevre iyileştirme, yarı iletkenler ve fotovoltaiik cihazlarda kullanımını daha uygun hale getirmiştir.
5. Sonuçlar SiO₂@Ag ve SiO₂@Au partiküllerinin iyi bir antimikrobiyel duyarlılık gösterdiğini bu nedenle çeşitli tıbbi ve endüstriyel uygulamalar için gerekli potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.
6. Bu çalışmada kontrol edilebilir kabuk kalınlıklarına sahip partiküller hazırlanarak, partiküllerin bant boşluğu enerjisini düşürmek veya yüzey alanını artırmak için farklı metal katkı yapıları sentezlenebilir.
7. Farklı kabuk kalınlıklarına sahip partiküller farklı yüzey yükleriyle organik moleküllerin UV ve görünür ışık altında giderimleri gerçekleştirilebilir.

8. Ayrıca bu ekonomik, kolay ve toksik olmayan yöntemle destek maddesi, metaller, kabuk ve kabuk oluşumunda kullanılan bağlayıcılar değiştirilerek farklı özelliklere sahip partiküller üretilerek potansiyel uygulamalar ve yeni kompozit fonksiyonel gelişmiş malzemelerin sentezi büyük önem taşımaktadır.
9. Bu çalışma ile normal laboratuvar koşullarında toksik ve zararlı kimyasallar kullanılmadan bu tür hibrit partiküllere başka fonksiyonel maddeler immobilize edilerek farklı özellikler kazandırılabilmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir.
10. Ag ve Au NP'lerin güneş ışığında üretilmesi ve yenilenebilir olması nedeniyle temiz enerji, temiz su (dezenfektan ve arıtma tesislerinde), tıbbi gelişmeler, kozmetik, gıda ve gıda paketlenme, boya, kaplama, bilgi, teknoloji ve havacılık gelişmeleri içeren geniş uygulama yelpazesine sahip olduğu görülmüştür.
11. Bu sonuçlar antimikrobiyal ve fotokatalitik aktiviteleri ile basit, maliyeti düşük yöntemlerle farklı özelliklere sahip kompozit partiküllerin sentezinin yapılabileceğini göstermiştir.
12. Bu partiküllerin eser element analizlerinde özellikle farklı ligandlar ile adsorban olarak kullanımı daha ileri çalışmalar ile değerlendirilebilir.
13. Organik maddelerin gideriminde kontrol edilebilir kabuk yapısı ile TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi farklı metal nanopartiküller kullanılarak artırılabilir.
14. Bu partiküllerin fotokatalitik ve kinetik çalışmalar için ortam koşulları (sıcaklık ve pH gibi) değiştirilerek tıp, tekstil, biyosensör vb. gibi alanlarda kullanımını daha uygun hale getirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abdollahi, S. N., Naderi, M., Amoabediny, G. (2013) Synthesis and characterization of hollow gold nanoparticles using silica spheres as templates, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 436: 1069– 1075.
- Abdollahi, S. N., Naderi, M., Amoabediny, G. (2012) Synthesis and physicochemical characterization of tunable silica–gold nanoshells via seed growth method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 414: 345– 351.
- Abdullah, A.J (2014) *Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Untreated Palm Seeds Powder*, Yüksek lisans tezi, Doğu Akdeniz Üniversitesi, Gazimağusa, Kuzey Kıbrıs
- Acemioğlu, B. (2004) Removal of Fe(II) İons from Aqueous Solution by Calabrian Pine Bark Wastes, *Bioresource Technology*, 93: 99-102.
- Adibkia, K., Barzegar-Jalali, M., Nokhodchi, A., Siahi Shadbad, M., Omid, Y., Javadzadeh, Y., Mohammadi, G. (2010) A review on the methods of preparation of pharmaceutical nanoparticles, *J. Pharm. Sci.*, 15: 303–314.
- Adibkia, K., Javadzadeh, Y., Dastmalchi, S., Mohammadi, G., Niri, F.K., Alaei-Beirami, M. (2011) Naproxen–eudragit RS100 nanoparticles: Preparation and physicochemical characterization, *Colloids Surf. B*, 83: 155–159.
- Adibkia, K., Omid, Y., Siahi, M.R., Javadzadeh, A.R., Barzegar-Jalali, M., Barar, J., Maleki, N., Mohammadi, G., Nokhodchi, A. (2007) Inhibition of endotoxin-induced uveitis by methylprednisolone acetate nanosuspension in rabbits, *J. Ocul. Pharmacol. Ther.*, 23: 421–432.
- Akkaya, K. (2005) *Energy and qos aware routing protocols for wireless sensor networks*, University of Maryland at Baltimore County, ABD
- Al-Qaradawi, S., Salman, S.R. (2002) Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 148: 161-168.

- Amaladhas, T P., Sivagami, S., Devi, T A., Ananthi, N., Velammal, S P. (2012) Biogenic synthesis of silver nanoparticles by leaf extract of *Cassia angustifolia*, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3, 045006:1-7.
- Amarjargal, A., Tijing, L. D., Im, I.T., Kim, C. S. (2013) Simultaneous preparation of Ag/Fe₃O₄ core-shell nanocomposites with enhanced magnetic moment and strong antibacterial and catalytic properties, *Chemical Engineering Journal*, 226: 243–254.
- An, Y., Chen, M., Xue, Q., Liu, W. (2007) Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica, *J Colloid Interface Sci*, 15: 311(2): 507-13
- Anandan, S. ve Yoon, M., (2003) Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4: 5–18.
- Andronic, L. ve Duta, A. (2008) The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange, *Materials Chemistry and Physics*, 112: 1078–1082
- Arockiya Aarthi Rajathi, F., Parthiban , C., Ganesh Kumar, V., Anantharaman , P. (2012) Biosynthesis of antibacterial gold nanoparticles using brown alga, *Stoechospermum marginatum* (kützing), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 99:166–173.
- Ashokkumar, S., Ravi, S., Kathiravan, V., Velmurugan, S. (2014) Synthesis, characterization and catalytic activity of silver nanoparticles using *Tribulus terrestris* leaf extract, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121: 88–93.
- Averitt, R. D., Sarkar, D., Halas, N. J. (1997) Plasmon Resonance Shifts of Au-Coated Au₂S Nanoshells: Insight into Multicomponent Nanoparticle Growth, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 4217.
- Ayvacı, Y. (2011) *Pamukkale Travertenlerinde TiO₂ Varlığının Ve Travertenleri Fotokatalitik Temizleme Etkinliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 65s.

- Bagwasi, S., Tian, B. Z., Zhang, J. L., Nasir, M. (2013) Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO₂: a visible light active photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 217: 108–118.
- Bahrami, K., Nazari, P., Nabavi, M., Golkar, M., Almasirad, A., Shahverdi, A.R. (2014) Hydroxyl capped silver–gold alloy nanoparticles: characterization and their combination effect with different antibiotics against *Staphylococcus aureus*, *Nanomedicine J*, 1: 155–161.
- Bahnemann, D. (2004) Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy*, 77: 445-459
- Baylan, S. (2011) *TiN Kaplamaların Anodik Oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 75s
- Bera, R.K., Mandal, S.M., Retna Raj, C. (2014) Antimicrobial Activity of Fluorescent Ag Nanoparticles, *Lett. Appl. Microbiol.*, 58: 520–526.
- Berkem, A.R. ve Baykurt, S., (1986) *Fizikokimya*, İTÜ Yayınları, İstanbul. Badley, R. D., Ford, W. T., McEnroe, F. J., Assinks, R. A. (1990) Surface Modification of Colloidal Silica, *Langmuir*, 6: 792-801.
- Berthod, A. (1991) Silica:backbone material of liquid chromatographic column packings, *Journal of Chromatography A*, 549:1-28.
- Besinis, A., De Peralta, T., Handy, R.D. (2014) The antibacterial effects of silver, titaniumdioxide and silica dioxide nanoparticles compared to the dental disinfectant chlorhexidine on *Streptococcus mutans* using a suite of bioassays, *Nanotoxicology*, 8: 1–16.
- Bhat, R., Deshpande, R., Ganachari, S. V., Huh, D. S., Venkataraman, A., (2011) Photo-Irradiated Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Edible Mushroom *Pleurotus florida* and Their Antibacterial Activity Studies, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 650979; 1-7.
- Bhat, R., Sharanabasava, V.G., Deshpande, R., Shetti, U., Sanjeev, G., Venkataraman, A. (2013) Photo-bio-synthesis of irregular shaped functionalized gold nanoparticles using edible mushroom *Pleurotus florida* and its anticancer evaluation, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 125: 63–69.

- Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M. (2001) Photocatalytic degradation for environmental applications - a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77:102-116.
- Bingel, F. (2012) *Deniz Biyolojisi ve Balıkçılık Terimler ve Tanımlar*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mersin.
- Blake, D. M., Maness, P. C., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Huang, J., (1999) Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells, *J. Separation yPurification Methods*, 28(1), pp. 1-50.
- Boehm, H.P. (1963) Investigations of Surface Oxides of Carbon, *View issue TOC*, 2(4): 221.
- Boken J. ve Kumar, D. (2014) Detection of Toxic Metal Ions in Water Using SiO₂@Ag Core-Shell Nanoparticles, *International Journal of Environmental Research and Development*, 4: 303-308.
- Botsoglou, N.A., Grigoropoulou, S.H., Bostoglou, E., Govaris, A., Papageorgiou, G., 2003b, The effects of dietary oregano essential oil and α -tocopheryl acetate on lipid oxidation in raw and cooked turkey during refrigerated storage, *Meat Science*, 65; 1193-1200
- Bozkan, H. (2012) *Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 56s.
- Bragg, W. D., Safonov, V. P., Kim, W., Banerjee, K., Young, M. R., Zhu, J. G., Ying, Z. C., Armstrong, R. L., Shalaev, V. M. (1999) Near-field optical studies of local photomodification in nanostructured materials, *journal of microscopy*, 194: 574–577.
- Brinker C.J., Scherer G.W. (1989) *Sol- gel science- the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic, New York.
- Bu, X., Zhou, Y., He, M., Chen, Z., Zhang, T. (2014) Optically active SiO₂/TiO₂/polyacetylene multilayered nanospheres:Preparation, characterization, and application for low infrared emissivity, *Applied Surface Science* 288: 444– 451.

- Buzea, C., Pacheco, I.I., Robbie, K. (2007) Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity, *Biointerphases*, 2: 17–71.
- Buszewski, B., Jezierska, M., Welnia, M., Berek, D. (1998) Survey and Trends in the Preparation of Chemically Bonded Silica Phases for Liquid Chromatographic Analysis, *Journal of High Resolution Chromatography*, 21(5): 267–281
- Cao, M., Jin, M., Qiu, J., X. Zhao, Liu, Y. Zhang, X., Cai, Q., Zhu, W. (2014) The synthesis of a core–shell hybrid composite micro-sphere with controllable homogenous or heterogeneous multi-shell structure by multiple-growth via a combination method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 444: 289–298.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. (2004) Photoinduced reactivity of titaniumdioxide, *Elsevier*, 32; 33–177.
- Caruso, F., Caruso, R.A., and Möhwald, H. (1998) Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science*, 282: 1111–1114.
- Černigoj, U., Štanga, U.L. and Trebse, P. 2007. Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188: 169-176.
- Chatterjee, K., Sarkar, S., Rao, K. J., Paria, S. (2014) Core/shell nanoparticles in biomedical applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 8–39.
- Cho, K.H., Park, J.E., Osaka, T., Park, S.G. (2005) The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient, *Electrochimica Acta*, 51: 956-960.
- Choma, J., Jamioła, D., Ludwinowicz, J., Jaroniec, M. (2012) Deposition of silver nanoparticles on silica spheres and rods, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 411: 74– 79.
- Chun, H., Yizhong, W. and Hongxiao, T. (2000) Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere*, 41: 1205-1209.

- Chung, K.T., Stevens, S.E. (1993) Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganisms and Helminths, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12:11, 2121-2132.
- Clement, J.L. ve Jarrett, P.S. (1994) Antibacterial silver, *Met. Based Drugs*, 1: 467–482.
- Cui, B., Peng, H., Xia, H., Guo, X., Guo, H. (2013) Magnetically recoverable core–shell nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@TiO}_2\text{-Ag}$ with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity, *Separation and Purification Technology*, 103: 251–257.
- Cui, Y., Zhao, Y., Tian, Y. , Zhang, W., Lü, X., Jiang, X. (2012) The molecular mechanism of action of bactericidal gold nanoparticles on Escherichia coli, *Biomaterials*, 33: 2327–2333.
- Çalık, D. (2008) *Tekstil Atıksularında Bulunan Reaktif Bir Boyanın Fotokatalitik Oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 150s.
- Dağlar, B. (2009) Altın Nano Parçacıkların Biyolojik Uygulamaları, *Bilim ve Teknik*, Ekim; 73-75.
- Daneshvar N., Salari D., Niaei A. G. and Rasouli Fard M. H. (2004) Immobilization of TiO_2 on glass beds and photocatalytic degradation of Rhodamin B, Malachite green and Red 23 by Supported TiO_2 Under UV irradiation, *Proc. 14th Iranian Chemistry & Chemical Engineering Congress*, Tehran, Iran.
- De Jong, W.H. ve Borm, P.J. (2008) Drug delivery and nanoparticles: applications and hazards, *Int. J. Nanomedicine*, 3: 133.
- Demetgül, C. (2008) *Katı Desteğe Tutturulmuş Oksim Bilesiklerinin Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 129s.
- Devaux, X., Laurent, Ch., Rousset, A. (1993) Chemical synthesis of metal nanoparticles dispersed in alumina, *Nanostruct. Mater.*, 2: 339–346.
- Dhanalekshmi, K.I., Meena, K.S. (2014) Comparison of antibacterial activities of Ag@TiO_2 and Ag@SiO_2 core–shell nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 128: 887–890.

- Diao, J. J. ve Chen, G. D. (2001) Electromagnetic cavity resonant absorption of the gold nanoshell, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 14.
- Dizaj, S. M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H., Adibkia K. (2014) Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles, *Materials Science and Engineering C*, 44: 278–284.
- Dong, R., Tian, B., Zhang, J., Wang, T., Tao, Q., Bao, S., Yang, F., Zeng, C. (2013) AgBr@Ag/TiO₂ core-shell composite with excellent visible light photocatalytic activity and hydrothermal stability, *Catalysis Communications*, 38: 16–20.
- Dönmez, R. (2006) *Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- Dubey, S. P., Dwivedi, A. D., Lahtinen, M., Lee, C., Kwon, Y.N., Sillanpaa, M. (2013) Protocol for development of various plants leaves extract in single-pot synthesis of metal nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103 : 134–142.
- Duman, O. (2012) *Doğal Nano Killer İle Atıksulardan Zn²⁺ Ve Pb²⁺ Ağır Metallerinin Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 62s.
- Effati, E. ve Pourabbas, B. (2012) One-pot synthesis of sub-50 nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles, *Powder Technology*, 219: 276-283.
- Egger, S., Lehmann, R.P., Height, M.J., Loessner, M.J., Schuppler, M. (2009) Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material, *Appl. Environ.Microbiol.*, 75: 2973–2976.
- Elizondo, N., Segovia, P., Coello, V., Arriaga, J., Belmares, S., Alcorta, A.,Hernández, F., Obregón, R., Torres, E. and Paraguay, F.(2012) Green Synthesis and Characterizations of Silver and Gold Nanoparticles, *Green Chemistry - Environmentally Benign Approaches*, Hard cover: 139-156.
- Erdik, E. (1998) *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara.

- Esen, B. (2011) *Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, :Ankara, 73s.
- Fellahi, O., Sarma, R.K., Das, M.R., Saikia, R., Marcon, L., Coffinier, Y., Hadjersi, T., Maamache, M., Boukherroub, R. (2013) The antimicrobial effect of silicon nanowires decorated with silver and copper nanoparticles, *Nanotechnology* , 24: 495101.
- Flores, J.C., Torres, V., Popa, M., Crespo, D. Calderón-Moreno, J.M. (2008) Preparation of core-shell nanospheres of silica-silver: SiO₂@Ag, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354: 5435–5439.
- Fox, M. A., Dulay, M. T. (1993) Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93: 341-357.
- Frankel, E.N., Huang S., Aeschbach, R. and Prior, E., 1996, Antioxidant Activity of a Rosemary Extract and Its Constituents, Carnosic Acid, Carnosol, and Rosmarinic Acid, in Bulk Oil and Oil-in-Water Emulsion J. Agric. Food Chem. 44, 131-135.
- Fu, L., Ferreira, R.A.S., Silva, N.J.O., Carlos, L.D., Bermudez, V.Z. And Rocha, J. (2004) Photoluminescence and Quantum Yields of Urea and Urethane Cross-Linked Nanohybrids Derived from Carboxylic Acid Solvolysis, *Chem. Mater.*, 16: 1507-1516.
- Fujishima, A. Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37-38.
- Galatsis, K., Li, Y. X., Wlodarski, W., Comini, E., Sberveglieri, G., Cantalini, C., Santucci, S. and Passacantando, M. (2002) Comparison of Single and Binary Oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ Sol-Gel Gas Sensors, *Sensors and Actuators B*, 83: 276-280.
- Gan, P. P., Han Ng, S., Huang, Y., Yau Li, S. F., (2012) Green synthesis of gold nanoparticles using palm oil mill effluent (POME): A low-cost and eco-friendly viable approach, *Bioresource Technology*, 113: 132–135.

- Garcia, J.C., Takashima, K. (2003) Photocatalytic Degradation of Imazaquin in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155: 215-222.
- Gavalas, D., Pantziou, G., Konstantopoulos, C., Mamalis, B. (2007) LIDAR: a protocol for stable and energy-efficient clustering of ad-hoc multihop networks, *Springer US*, 36:13-25.
- Ge, J., Zhang, Q., Zhang, T., Yin, Y. (2008) Core–Satellite Nanocomposite Catalysts Protected by a Porous Silica Shell: Controllable Reactivity, High Stability, and Magnetic Recyclability, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47: 8924–8928.
- Geçgel, Ü. (2008) *Polimer-Surfaktant Etkileşimi*, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 196s.
- Geethalakshmi R., Sarada, D.V.L. (2013) Characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles synthesized using saponin isolated from *Trianthemadecandra L.*, *Industrial Crops and Products*, 51: 107– 115.
- Ghaffari-Moghaddam , M., Hadi-Dabanlou, R. (2014) Plant mediated green synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles using *Crataegus douglasii* fruit extract, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 :739–744.
- Gnana kumar, G., Karunagaran, B., Nahm, K., Nimma Elizabeth, R. N. (2009) Nanometer Sized Silver Particles Embedded Silica Particles—Spray Method, *Nanoscale Res Lett.*, 4(5): 452–458.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B. (2004) Sonophotocatalytic reactors for wastewater treatment: A critical review, *AIChE Journal*, 50 (5): 1051–1079
- Gole, A., Dash, C., Ramakrishnaan, V., Sainkar, S.R., Mandal, A.B., Rao, M., Sastry, M. (2001) Pepsin-gold colloid conjugates: preparation, characterization, and enzymatic activity, *Langmuir*, 17: 1674–1679.
- Gopinath, V., Mubarak Ali, D., Priyadarshini, S., Meera Priyadharsshini, N., Thajuddin, N., Velusamy, P. (2012) Biosynthesis of silver nanoparticles from *Tribulus terrestris* and its antimicrobial activity: A novel biological approach, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 96 :69– 74.

- Grigorov, K.G., Oliveira, I.C., Maciel, H.S., Massi, M., Oliveira, M.S., Jr., Amorim, J. and Cunha, C.A., (2011) Optical and morphological properties of N-doped TiO₂ thin films, *Surface Science*, 605(7): 775-782.
- Gu, G., Xu, J., Wu, Y., Chen, M., Wu, L. (2011) Synthesis and antibacterial property of hollow SiO₂/Ag nanocomposite spheres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 359: 327–333.
- Guettaï, N. and Amar, H.A. 2005a. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study, *Desalination*, 185: 427-437.
- Guettaï, N. and Amar, H.A. 2005b. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study, *Desalination*, 185: 439-448.
- Gupta, R., Kus, B., Fladd, C., Wasmuth, J., Tonikian, R., Sidhu, S., Krogan, N.J., Parkinson, J., Rotin, D. (2007) DNA and Protein Footprinting Analysis of the Modulation of DNA Binding by the N-Terminal Domain of the *Saccharomyces cerevisiae* TATA Binding Protein, *Biochemistry*, 46(35): 9886-9898
- Gübbük, İ. H., Koç, Z. E., Ersöz, M. (2006) Schiff bazı türevi immobilize edilmiş silika jel kullanılarak sulu çözeltilerden bakırın uzaklaştırılması, *S.Ü Fen Ed Fak Fen Derg*, sayı 28: 131-138.
- Gül, M., Şensoy, A., Çetin, B., Korkmaz, F., Seber, E. (2004) Hastane Enfeksiyonu Etkeni *Pseudomonas aeruginosa* Suşlarında Seftazidime Duyarlılığın E-Test ve Disk Diffüzyon Yöntemleri İle Araştırılması, *Türk Mikrobiyol Cem Derg*, 34:33-36.
- Gül, Ü. D. (2010) *Atık Suların Biyolojik Arıtımına Sürfaktanların Etkisinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 119s.
- Gürbüz, M., Solaş, A., Küçük, A., Göktaş, A., Doğan, A. (2009) Nanoteknoloji İle Çevredostu Fotokatalitik ve Antimikrobiyal Seramik Malzemelerin Üretilmesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Özel Sayı Fen Bilimleri Dergisi*, 217-221.
- Habibi, M.H., Tangestaninejad, S. and Yadollahi, B. (2001) Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33: 57-63.

- Haratifar, E., Shahverdi, H. R., Shakibaie, M. Moghaddam, K.M., Amini, M., Montazeri, H. Shahverdi, A. R. (2009) Semi-Biosynthesis of Magnetite-Gold Composite Nanoparticles Using an Ethanol Extract of Eucalyptus camaldulensis and Study of the Surface Chemistry, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 962021: 1-5.
- Henglein, A. (2000) Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd (II) by H₂: Pd@Au@Ag Particles, *J. Phys. Chem. B*, 104 (29): 6683–6685.
- Hernández-Sierra, J.F., Ruiz, F., Cruz Pena, D.C., Martínez-Gutiérrez, F., Martínez, A.E., de Jesús Pozos Guillén, A., Tapia-Pérez, H., Martínez Castañón, G. (2008) The antimicrobial sensitivity of Streptococcus mutans to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold, *Nanomedicine*: 4: 237–240.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay (2002) Equilibrium Isotherms Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 141: 1-33.
- Holleman, A.F., Wiberg, E.N. (2011) Inorganic Chemistry, *San Diego: Academic Press*, Berlin ; New York: De Gruyter
- Hostetler, M. J., Templeton, A. C., Murray, R. W. (1999) Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules, *Langmuir*, 15: 3782-3789.
- Hoşgör, Z. (2011) *Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 112s.
- Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J. M., (2001) Photocatalytic degradation pathway of Methylene blue in water, *Appl. Catal. B: Environmental*, 31: 145-157.
- Hsieh, C.T., Chen, W.Y., Wu, F.L., Min, W. (2010) Superhydrophobicity of a three-tier roughened texture of microscale carbon fabrics decorated with silica spheres and carbon nanotubes, *Diamond. Relat. Mater.*, 19: 26–30.
- Huang, H., Sun, A., Zhang, J., Wang, B., Chu, C., Li, Y., Xu, G. (2013) Facile synthesis of silica–titania core–shell microsphere and their optical transmission spectra, *Materials Letters*, 110: 260–263.

- Huerta Aguilar, C.A., Pandiyan, T., Arenas-Alatorre, J.A. (2015) Oxidation of phenols by $\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{M}$ (M = Ag or Au) hybrid composites under visible light, *Narinder Singh c Separation and Purification Technology*, 149: 265–278.
- Iavicoli, I., Fontana, L., Leso, V., Bergamaschi, A. (2013) The Effects of Nanomaterials as Endocrine Disruptors, *Int. J. Mol. Sci.*, 14: 16732–16801.
- Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K. (2004) Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups For Extractive Concentration of Metal Ions, *Talanta*, 62: 1005-1028.
- Jang, Y. H., Jang, Y. J., Kochuveedu, S. T., M. Byun, Lin, Z., Kim, D. H. (2014) Plasmonic dye-sensitized solar cells incorporated with Au– TiO_2 nanostructures with tailored configurations, *Nanoscale*, 6: 1823–1832.
- Janitabar-Darzi, S., Mahjoub, A.R., and Nilchi, A. (2009) Investigation of structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 thin film synthesized by sol-gel templating technique, *Physica E*, 42: 176–181.
- Jankiewicz, B.J., Jamiola, D., Choma, J., Jaroniec, M. (2012) Silica–metal core–shell nanostructures, *Advances in Colloid and Interface Science*, 170: 28–47.
- Jo, Y.K., Kim, B.H., Jung, G. (2009) Antifungal activity of silver ions and nanoparticles on phytopathogenic fungi, *Plant Dis.*, 93: 1037–1043.
- Kadirova, Z. C., Katsumata, K., Isobe, T., Matsushita, N., Nakajima, A., Okada, K. (2014) Adsorption and photodegradation of methylene blue with Fe_2O_3 -activated carbons under UV illumination in oxalate solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 2026–2036.
- Kajitvichvanukul, P., Ananpattarachai, J. and Pangpom, S. (2005) Sol-Gel Preparation and Properties Study of TiO_2 Thin Film for Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) in Photocatalysis Process, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6: 352-358.
- Kalele, S., Gosavi, S.W., Urban, J., Kulkarni, S. K. (2006) Nanoshell particles: synthesis, properties and applications, *Current Science*, 91(8): 1038-1052.

- Kamat, P. V., Flumiani, M., Dawson, A. (2002) Metal-metal and metal-semiconductor composite nanoclusters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 202: 269-279.
- Kartal, Ö.E., Turhan, G.D. (2006) *Azo boyar maddelerin fotokimyasal prosesler ile giderimi*, İnönü üniversitesi, Malatya.
- Kasahara, H. (1993) Parallel processing software, *Trans. IEE of Japan*, C (11):113
- Katsumata, K., Nakajima, A., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y., Okada, K. (2005) Photoinduced Surface Roughness Variation in Polycrystalline TiO₂ Thin Films, *J. Photochem Photobiology A*, 180(2): 75-79.
- Katsumata, K., Nakajima, A., Yoshikawa, H., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y., Okada, K. (2005) Effect of Microstructure on Photoinduced Hydrophilicity of Transparent Anatase Thin Films, *Surface Science*, 579: 123-130.
- Kavaz, D. (2011) Nanopartiküller, *Nanobülten*, 13;12-20
- Kaykıoğlu, G. ve Debik, E. (2006) Anaerobik Arıtım Prosesleriyle Tekstil Atıksularından Renk Giderimi, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4: 59-68.
- Khan, M.A.M., Kumar, S., Ahamed, M., Alrokayan, S.A., AlSalhi, M.S. (2011) Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films, *Nanoscale Research Letters*, 6:434.
- Kharissova, O. V., Dias, H.V.R., Kharisov, B. I., Pe' rez, B. O., Jime'nez Pe' rez, V. M. (2013) The greener synthesis of nanoparticles, *Trends in Biotechnology*, 31(4): 240-248.
- Kiriakidou F., Kondarides D. I., Verykios X. E. (1999). The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azodyes, *Catal. Today*, 54: 119-130.
- Klein, L. C. (1988) Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, *Noyes Publications*, 55.

- Koç, M.(2012) *Sol-gel Yöntemiyle Elde Edilen Alüminyum, Antimon Ve Bakır Katkılı Nano Tanecikli TiO₂ İnce Filmlerinin Optiksel, Yapısal Ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 86s.
- Köse, D. (2013) *Manyetik Nanopartikül Destekli Katalizör Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 90s.
- Köse, D. (2013) *Manyetik Nanopartikül Destekli Katalizör Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 90s.
- Krishnakantha T.P. ve Lokesh, B.R.(1993) Scavenging of superoxide anions by spice principles, *Indian J Biochem Biophys*, 30: 133–4.
- Kumar, K. P., Paul, W., Sharma, C. P. (2011) Green synthesis of gold nanoparticles with Zingiber officinale extract: Characterization and blood compatibility, *Process Biochemistry*, 46 : 2007–2013.
- Kumar, R., Rashid, J., Barakat, M.A. (2015) Zero valent Ag deposited TiO₂ for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation, *Colloids and Interface Science Communications*, 5: 1–4
- Kwak, J.A., Lee, D. K., Jang, D. J. (2013) Facile fabrication of platinum nanobubbles having efficient catalyticdegradation performances, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142– 143: 323– 328.
- Lagergren, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*, 24: 1-39.
- Lasa, I.S., Garaizabal, I.T., Egiguren, J.A.E. (2005) Desarrollo de un método para la implantación de" ecosistemas industriales" a nivel comarcal, *IX Congreso de Ingeniería de Organización: Gijón*, 8-9 Septiembre de, 14
- Leff, D. V., Brandt, L., Heath, J. R. (1996) Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines, *Langmuir*, 12 (20): 4723–4730.
- Leprince-Wang, Y. and Yu-Zhang, K. (2001) Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM", *Surf Coat*, 140(2): 155-160

- Li, C. ve Zhu, J. (2013) Metal-enhanced fluorescence of OG-488 doped in Au@SiO₂ core-shell nanoparticles, *Materials Letters*, 112: 169–172.
- Li, W., and Chen, M. (2011) Preparation of Silica Core-Gold Shell Structural Materials via Layer by Layer Method, *International Conference on Advanced Materials Engineering*, 15: 1-5.
- Li, Y., Yang, L., Zhao, Y., Li, B., Sun, L., Luo, H. (2013) Preparation of AgBr@SiO₂ core@shell hybrid nanoparticles and their bactericidal activity, *Materials Science and Engineering C*, 33: 1808–1812.
- Lim, , Y. T., Park, O. O., Jung, H.T. (2003) Gold nanolayer-encapsulated silica particles synthesized by surface seeding and shell growing method: near infrared responsive materials, *J. Colloid Surf. Sci.*, 263(2): 449-53.
- Lima, E., Guerra, R., Lara, V., Guzmán, A. (2013) Gold nanoparticles as efficient antimicrobial agents for Escherichia coli and Salmonella typhi, *Chem. Cent. J.*, 7: 1–7.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T. (1995) Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95 (3): 735–758
- Liu, B., Wang, Q., Yu, S., Zhao, T., Han, J., Jing, P., Hu, W., Liu, L., Zhang, J., Sun, L.D., Yan, C.H. (2013) Double shelled hollow nanospheres with dual noble metal nanoparticle encapsulation for enhanced catalytic application, *Nanoscale*, 5: 9747-9757.
- Liz-Marzá'n, L. M., Giersig, M., Mulvaney, P. (1996) Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles, *Langmuir*, 12(18): 4329-4335.
- Lok, C.N., Ho, C.M., Chen, R., He, Q.Y., Yu, W.Y., Sun, H., Tam, P.K.H., Chiu, J.F., Che, C.M. (2006) Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles, *J. Proteome Res.*, 5: 916–924.
- Lolina, S. ve Narayanan, V. (2013) Antimicrobial and Anticancer Activity of Gold Nanoparticles Synthesized from Grapes Fruit Extract, *Chem. Sci. Trans.*, 2: 105–110.

- Luo, J., Chu, W., Sall, S., Petit, C. (2013) Facile synthesis of monodispersed Au nanoparticles-coated on Stöber silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 425: 83– 91.
- Ma, Z., Han, H., Xue, J.(2009) Catalytic Properties of SiO₂@Au Core/Shell Nanostructures, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9: 3188–3192.
- Mamalis, A.G. (2007) Recent advances in nanotechnology, *J Mat. Pro. Technol*, 181:52-58.
- Madigan, M.T. ve Martinko, J.M. 2010, Çökmüş, C. *Brock Mikroorganizmaların Biyolojisi*, onbirinci baskı, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Mahadik, S.A., Kavale, M.S., Mukherjee, S.K., Rao, A.V. (2010) Transparent Superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method, *Applied Surface Science*, 257: 333-339.
- Makarova, O. V.: Ostafin, A. E.: Miyoshi, H.: Norris, J. R.: Meisel, D.(1999) Adsorption and encapsulation of fluorescent probes in nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 103: 9080-9084.
- Malarkodi, C., Rajeshkumar, S., Paulkumar, K., Vanaja, M., Gnanajobitha, G., Annadurai, G. (2014) Biosynthesis and Antimicrobial Activity of Semiconductor Nanoparticles against Oral Pathogens, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2014: 1–10.
- Mallikarjuna, K., Sushma, N. J., Narasimha, G., Manoj, L., Deva Prasad Raju, B. (2012) Phytochemical fabrication and characterization of silver nanoparticles by using Pepper leaf broth, *Arabian Journal of Chemistry*, 7: 1099-1103.
- Marambio-Jones, C. ve Hoek, E.M. (2010) A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment, *J. Nanoparticle Res.*, 12: 1531–1551.
- Marini, M., Pourabbas, B., Pilati, F., Fabbri, P. (2008) Functionally modified core-shell silica nanoparticles by one-pot synthesis, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317: 473–481.

- Marjanović, V. M., Lazarević, S. S., Janković-Častvan, I. M., Jokić, B. M., Bjelajac, A. Z., Janačković, Đ. T., Petrović, R. D. (2013) Functionalization of thermo-acid activated sepiolite by amine-silane and mercapto-silane for chromium(VI) adsorption from aqueous solutions, *Hem. Ind.* 67 (5) 715–728.
- McDonnell, G. ve Russell, A.D. (1999) Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action and Resistance, *Clin. Microbiol. Rev.*, 12: 179.
- Mervat, F., Zayed Wael, H., Eisa Shabaka, A.A. (2012) Malva parviflora extract assisted green synthesis of silver nanoparticles, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 98: 423–428.
- Mie, R., Samsudin, M.W., Din, L.B., Ahmad, A., Ibrahim, N., Adnan, S.N.A. (2014) Synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activity using the lichen *Parmotrema praesorediosum*, *Int. J. Nanomedicine*, 9: 121–127.
- Mittal, A.K., Chisti, Y., Banerjee, U. C. (2013) Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnology Advances*, 31: 346–356.
- Mohammadi, G., Nokhodchi, A., Barzegar-Jalali, M., Lotfipour, F., Adibkia, K., Ehyaei, N., Valizadeh, H. (2011) Physicochemical and anti-bacterial performance characterization of clarithromycin nanoparticles as colloidal drug delivery system, *Colloids Surf. B*, 88: 39–44.
- Mottola, H.A. (1992) in Chemically modified surfaces, *Elsevier*, Amsterdam, The Netherlands, 1.
- Murathan, A. (1994) *Aşağı Doğru Paralel Üç Fazlı Reaktörde izleyici Metodu Yardımıyla Radyal ve Eksenel Sıvı Dağılımı için Bir Model Geliştirme*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara
- Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2006). Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ Processes-A Comparative Study, *Separation and Purification Technology*, 48: 297-303.
- Musić, S., Filipović-Vinceković, N. ve Sekovanić, L. (2011) Precipitation of Amorphous SiO₂ Particles And Their Properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28: 89 – 94.

- Musić, S., Filipović-vinceković, N., Sekovanić L. (2011) Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Bra. J. of Chem. Engine.*, 28: 89-94.
- Mylonas, V.E., Sigalas, M.P., Katsoulas, G.A. (1994) *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*:1691
- Naraginti, S., Stephen, F. B., Radhakrishnan, A., Sivakumar, A. (2015) Zirconium and silver co-doped TiO₂ nanoparticles as visible light catalyst for reduction of 4-nitrophenol, degradation of methyl orange and methylene blue, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135: 814–819.
- Nikabadi, H. R., Shahtahmasebi, N., Rokn-Abadi, M. R., Karimipour, M., Mohagheghi, M M B. (2014) Structural verification and optical characterization of SiO₂–Au–Cu₂O nanoparticles, *Bull. Mater. Sci.*, 37(3): 527–532.
- Nischala, K., Rao, T. N., Hebalkar, N. (2011) Silica–silver core–shell particles for antibacterial textile application, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82: 203–208.
- Nischala, K., Rao, T. N., Hebalkar, N. (2011) Silica–silver core–shell particles for antibacterial textile application, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82: 203–208.
- Njagi, E. C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H. M., Collins, J. B., Hoag, G. E., Suib, S. L. (2011) Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts, *Langmuir*, 27(1): 264–271.
- Njagi, E. C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H. M., Collins, J. B., Hoag, G. E., Suib, S. L. (2011) Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts, *Langmuir*, 27(1): 264–271.
- Oh, S., Kang, T., Kim, H., Moon, J., Hong, S., Yi, J. (2007) Preparation of Novel Ceramic Membranes Modified by Mesoporous Silica With 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and Its Application to Cu²⁺ Separation in the Aqueous Phase, *J. of Membrane Science*, 301: 118-125.

- Ohde, H., Hunt, F., Wai, C.M. (2001) Synthesis of silver and copper nanoparticles in a water-in-supercritical-carbon dioxide microemulsion, *Chem. Mater.*, 13(11): 4130-4135.
- Ohno, T., Numakura, K., Itoh, H., Suzuki, H., Matsuda, T. (2011) Control of the coating layer thickness of TiO₂-SiO₂ core-shell hybrid particles by liquid phase deposition, *Advanced Powder Technology*, 22: 390-395.
- Oliver, J. (2004) An Analysis of Optical Interference Coatings on Diffraction Gratings Using SEM and Related Techniques, *Characterization of Multilayer Optical Coatings on Microstructured Surfaces*, 507.
- Oyar, P.(2014) Diş Hekimliğinde Kullanılan Nanopartiküller, Kullanım Alanları Ve Biyouyumluluk, *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Derg.*, 1(24): 125-133.
- Pal, S., Tak, Y.K., Song, J.M. (2007) Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle: A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbio.*, 73: 1712-1720.
- Pandey, A., Kalal, S., Ameta, C., Ameta, R., Kumar, S., Punjabi, P. B. (2015) Synthesis, characterization and application of nano-sized titanium dioxide as a photocatalyst for degradation of methylene blue, *Journal of Saudi Chemical Society*, 19: 528-536.
- Pandey, S., Goswami, G. K., Nanda K. K. (2013) Green synthesis of polysaccharide/gold nanoparticle nanocomposite: An efficient ammonia sensor, *Carbohydrate Polymers*, 94: 229- 234.
- Pandey, S., Mewada, A., Thakur, M., Shinde, S., Shah, R., Oza, G., Sharon, M. (2013) Rapid Biosynthesis of Silver Nanoparticles by Exploiting the Reducing Potential of *Trapa bispinosa* Peel Extract, *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanoscience* , 516357: 1-9.
- Papazoglou, E.S., Parthasarathy, A. (2007) *BioNanotechnology*, School of Biomedical Engineering, Drexel University
- Park, S.K., Kim, K.D., Kim, H.T. (2002) Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis, *Colloid Surface A*, 197: 7-17.

- Park, J.H., Lee, Y.G., Oh, S.G. (2011) Easy synthesis of highly monodispersed silica@M (M = Ag, Au, Pd, Pt) particles using thiol compounds as a connecting agent, *Journal of Ceramic Processing Research*, 12: 456-461.
- Parsons, J.G., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey J.L. (2007) Use of plants in biotechnology: Synthesis of metal nanoparticles by inactivated plant tissues, plant extracts, and living plants, *Developments in Environmental Science*, 5: 463-485.
- Pattanayak, M. and Nayak, P.L. (2013) Green Synthesis and Characterization of Zero Valent Iron Nanoparticles from the Leaf Extract of *Azadirachta indica* (Neem), *World Journal of Nano Science & Technology*, 2(1): 06-09.
- Paul, K., Bag, B. G., Samanta, K. (2013) Green coconut (*Cocos nucifera* Linn) shell extract mediated size controlled green synthesis of polyshaped gold nanoparticles and its application in catalysis, *Appl Nanosci*, 13204-13-0261-6.
- Pekdemir, M. E. (2011) *Manyetik Nanopartiküller Kullanılarak Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Spektrometrisi İle Immunoassay Sisteminin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 77s.
- Pelizzetti, E., Ollis D. F., and Serpone, N. (1989). Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, (Edited by Serpone N. and E. Pelizzetti) Wiley Interscience, New York, 603-637.
- Phonthammachai, N., Kah, J.C. Y., Jun, G., Sheppard, C. J. R., Olivo, M. C., Mhaisalkar, S.G., White, T. J. (2008) Synthesis of Contiguous Silica-Gold Core-Shell Structures: Critical Parameters and Processes, *Langmuir*, 24 (9): 5109–5112.
- Pierre A., C. (1998) Introduction to Sol-Gel Processing, *Kluwer Academic Publishers*, Boston Dordrecht, London.
- Pirkanniemi, K., Sillanpää, M., (2002) Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere*, 48:1047-1060.
- Rahman, Md. T. ve Rebrov, E. V. (2014) Microreactors for Gold Nanoparticles Synthesis: From Faraday to Flow, *Processes*, 2: 466-493.

- Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. (1997) *Enviromental Electro-chemistry, San Diego: Academic Press.*
- Randall, C.P., Gupta, A., Jackson, N., Busse, D., O'Neill, A.J. (2015) Silver resistance in Gram-negative bacteria: a dissection of endogenous and exogenous mechanisms, *J Antimicrob Chemother*, 70(4): 1037-46.
- Rao, A.V., Gurav, A.B., Lathe, S.S., Vhatkar, R.S., Imai, H., Kappenstein, C., Wagh, P.B., Gupta, S.C. (2010) Water repellent porous silica films by sol-gel dip coating method, *J. Colloid Interface Sci.*, 352: 30-5.
- Reddy, N. J., Vali, N.D., Rani, M., Rani, S. S., (2014) Evaluation of antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized silver nanoparticles by Piper longum fruit, *Materials Science and Engineering C*, 34: 115–122.
- Reetz, M. T., Helbig, W. (1994) Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 7401-7402.
- Richheimer, S.L., Bernart, M.W., King, G.A., Kent, M.C., Bailey, D.T. (1996) Antioxidant activity of lipid-soluble phenolic diterpenes from rosemary, *Journal AOCS*, 73:507-514.
- Roy, N., Alam, Md N., Mondal, S., Sk, I., Laskar, R. A., Das, S., Mandal, D., Begum, N.A. (2012) Exploring Indian Rosewood as a promising biogenic tool for the synthesis of metal nanoparticles with tailor-made morphologies, *Process Biochemistry* 47: 1371–1380.
- Sahahverdi, A.R., Fakhimi, A., Sahahverdi, H.R., Minajan, S. (2007) Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against Staphylococcus aureus and Escherichia coli, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3:168-171.
- Sarı, A. (2013) *Perlit ve Mangan oksit Modifiye Edilmiş Perlit Adsorbentleri Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Sb (III) İyonlarının Uzaklaştırılması İşleminin Fizikokimyasal Parametrelerinin İncelenmesi*, Bilimsel Araştırma Projeleri, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 51s.
- Sarkar, S., Jana, A.D., Samanta, S.K., Mostafa, G. (2007) Facile synthesis of silver nano particles with highly efficient anti-microbial property, *Polyhedron*, 26: 4419-4426.

- Sathyavathi, R., Balamurali Krishna, M., Venugopal Rao, S., Saritha, R., Narayana Rao, D. (2010) Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Coriandrum Sativum Leaf Extract and Their Application in Nonlinear Optics, *Advanced Science Letters*, 3: 1–6.
- Sayılkan, F. (2007) *Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik aktivitesinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Sberveglieri, G., Comini, E., Faglia, G., Atashbar, M.Z., Wlodarski, W. (2000) Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66: 1-3,139-141
- Seil, J.T. ve Webster, T.J. (2012) Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature, *Int. J. Nanomedicine*, 7: 2767–2781.
- Selen İşbilir, Ş. (2008) *Yaprakları Salata-Baharat Olarak Tüketilen Bazı Bitkilerin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne.
- Shen, Z.Y., Li, Y.L., Li, Y., Wang, C.C. (2011) Fabrication of hydroxyl group modified monodispersed hybrid silica particles and the h-SiO₂/TiO₂ core/shell microspheres as high performance photocatalyst for dye degradation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 354: 196–201.
- Shi, G., Mao, Y., Ren, G., Gong, L., Zhi, Z. (2014) Synthesis and photolysis of NaYF₄@SiO₂@TiO₂ core-shell nanocomposites, *Optics Communications*, 332: 219–222.
- Shibata, S., Aoki, K., Yano, T., Yamane, M. (1998) Preparation of Silica Microspheres Containing Ag Nanoparticles, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 11: 279-287.
- Simpson, K. (2003) Using silver to fight microbial attack, *Plastics Additives &Compounding*, 5: 32-35.
- Sivakama Valli, J., Vaseeharan B. (2012) Biosynthesis of silver nanoparticles by Cissus quadrangularis extracts, *Materials Letters*, 82: 171–173.
- Sivakumar T, Shanthi K (2001) Photocatalytic studies on some textile reactive dyes using TiO₂, *Indian J Environ Prot*, 2: 101-104.

- Soliman, H.S.M., Simon, A., Toth, G., Duddeck, H. (2001) Identification and structure determination of four triter-pene saponins from some Middle- East plants, *Magn Reson Chem*, 39: 567- 576.
- Sperling, R. A. ve Parak, W. J. (2010) Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368: 1333–1383.
- Suman, T.Y., Radhika Rajasree, S.R., Ramkumar, R., Rajthilak, C., Perumal, P. (2014) The Green synthesis of gold nanoparticles using an aqueous root extract of *Morinda citrifolia* L, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118 : 11–16.
- Sun, B. and Smirniotis, P. G. (2003) Interaction of Anatase and Rutile TiO₂ Particles in Aqueous Photooxidation, *Catalysis Today*, 88: 49-59.
- Sun, L., He, J., An, S., Zhang J., Zheng, J., Ren, D. (2013) Recyclable Fe₃O₄@SiO₂-Ag magnetic nanospheres for the rapid decolorizing of dye pollutants, *Chinese Journal of Catalysis*, 34: 1378–1385.
- Sun, Y., Liu, J., Li, Z. (2011) Design of highly ordered Ag–SrTiO₃ nanotube arrays for photocatalytic degradation of methyl orange, *Journal of Solid State Chemistry*, 184: 1924–1930.
- Supraja S., Mohammed Ali S., Chakravarthy N., Jayaprakash Priya A., Sagadevan E., Kasinathan M.K. , Sindhu S., Arumugam P. (2013) Green Synthesis Of Silver Nanoparticles From *Cynodon Dactylon* Leaf Extract, *International Journal of ChemTech Research*, 5(1): 271-277.
- Şahan, A. (2007) *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 79s.
- Şahan, Z. (2012) *Bazı Bitki Uçucu Yağlarının Enerji, Protein Ve Lif Kaynağı Yemlerin In Vitro Gerçek Sindirilebilirliğine Ve Yüksek Verimli Süt Sığırlarında Süt Verimi Ve Süt Kompozisyonlarına Etkiler*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 125s.

Şan, N. (1997) *Heterojen Fotokatalitik Degradasyon; Aromatik Kirleticilerin Sulu TiO₂ Süspansiyonlarında Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tadanaga, K., Morita, K., Mori, K., Tatsumisago, M. (2013) Synthesis of monodispersed silica nanoparticles with high concentration by the Stöber process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 68: 341-345.

Tasmakıran, A. F. (2010) *Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması Ve Boyaların Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 74s.

Theivasanthi, T. ve Alagar, M. (2012) Electrolytic Synthesis and Characterizations of Silver Nanopowder, *Nano Biomedicine and Engineering*, 4: 58-65.

Tiwari, P.M., Vig, K., Dennis, V.A., Singh, S.R. (2011) Functionalized gold nanoparticles and their biomedical applications, *Nanomaterials*, 1: 31–63.

Torun, M. (2013) *Silika Jel Yüzeyine 4-Amino-2- Hidroksiasetofenon Bileşiğinin İmmobilizasyonu Ve Cu(II) , Co(II), Ni (II) İyonlarının Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Karaman, 61s.

Tripathi, R. M., Shrivastav, A., Shrivastav, B. R. (2012) Biofabrication of gold nanoparticles using leaf extract of *ficus benghalensis* and their characterization, *Int J Pharm Bio Sci*, 3(3): 551 – 558.

Tsuji, J.S., Maynard, A.D., Howard, P.C., James, J.T., Lam, C.W., Warheit, D.B., Santamaria, A.B. (2006) Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part IV: risk assessment of nanoparticles, *Toxicol. Sci.*, 89: 42–50.

Tüfekçi, S. (2009) *Mikroemülsiyon çözeltilerinin fiziksel özellikleri*, Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 78s.

Uğurlu, M., Karaoğlu, M. H., Kula, İ., (2010) UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. Nanopartikül Kullanılarak Zeytin Karasuyunda Fotokatalitik Bozunma ve Renk Giderimi, *Ekoloji* 19(77): 97-106.

Vaizoğullar. A. İ. (2013) *Işığa Duyarlı Kompozit Mikrokürecik Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Uygulamaları*, Doktora Tezi, Muğla, 127s.

- Venkatesan, J., Manivasagan, P., Kim, S., Kirthi, A. V., Marimuthu, S., Rahuman, A. A. (2014) Marine algae-mediated synthesis of gold nanoparticles using a novel *Ecklonia cava*, *Bioprocess Biosyst Eng*, 37(8): 1591-7.
- Vidhu, V.K., Philip, D., (2014) Spectroscopic, microscopic and catalytic properties of silver nanoparticles synthesized using *Saraca indica* flower, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117 : 102–108.
- Vijay Kumar, P.P.N., Pammi, S.V.N., Kollu, P., Satyanarayana, K.V.V., Shameem, U. (2014) Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Boerhaavia diffusa* plant extract and their anti bacterial activity, *Industrial Crops and Products*, 52: 562– 566.
- Vijayakumar, M., Priya, K., Nancy, F.T., Noorlidah, A., Ahmed, A.B.A. (2013) Biosynthesis, characterisation and anti-bacterial effect of plant-mediated silver nanoparticles using *Artemisia nilagirica*, *Industrial Crops and Products*, 41: 235– 240.
- Vinodgopal, K., Kamat, P. V. (1992) Photochemistry on surfaces. Photodegradation of 1,3-diphenylisobenzofuran over metal oxide particles, *J. Phys. Chem*, 96: 5053.
- Vinogradova, E., Estrada, M., Moreno, A. (2006) Colloidal aggregation phenomena: spatial structuring of TEOS-derived silica aerogels, *Journal of colloid and interface science*, 298 (1): 209-212.
- Vulliet, E., Emmelin, C., Chovelon, C.M., Guillard, C., Herrmann, J.M. (2002) Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 38: 127–137
- Wang, K., Tsai, H., Hsieh, Y. (1998) The Kinetics of Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas Phase Over TiO₂ Supported on Glass Bead, *Appl. Cat. B: Environ.*, 17: 313-320
- Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Chou, M.-Y. and Chang, C.-Y. (1999) Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2- nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 21: 1-8.

- Wang, S., Liu, C., Liu, G., Zhang, M., Li, J., Wang, C. (2011) Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol–gel process, *Applied Surface Science*, 258: 806– 810.
- Wang, T., Jin X., Chen, Z., . Megharaj, M., Naidu, R. (2014) Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater, *Science of the Total Environment* , 466–467: 210–213.
- Wang, Y., Zhai, Y., Pierre, D., Flytzani-Stephanopoulos, M. (2012) Silica-encapsulated platinum catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 127: 342– 350.
- Wu, J., Liu, F., Guo, J., Cui, P., Xu, G., Cheng, Y. (2012) Preparation and electrorheological characteristics of uniform core/Shell structural particles with different polar molecules shells, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 410: 136– 143.
- Xi, B., X. Chu, Hu, J., Bhatia, C. S., Danner, A.J., Yang, H. (2014) Preparation of Ag/TiO₂/SiO₂ films via photo-assisted deposition and adsorptive self-assembly for catalytic bactericidal application, *Applied Surface Science*, 311: 582–592.
- Xiu, Z., Wu, Y., Ha, X., Zhang, L. (2011) Fabrication of SiO₂@Ag@SiO₂ core–shell microspheres and thermal stability investigation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 386: 135– 140.
- Xue, J., Wang, C., Ma, Z. (2007) A facile method to prepare a series of SiO₂@Au core/shell structured nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 105: 419–425.
- Yamini SudhaLakshmi.G, (2011) *Green Synthesis of Silver Nanoparticles from Cleome Viscosa: Synthesis and Antimicrobial Activity*, 2011 International Conference on Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics IPCBEE vol.5, Singapore.
- Yang, Y., Zhou, Y., Ge, J., Wang, Y., Zhu, Y. (2011) Preparation, characterization, and infrared emissivity property of optically active polyurethane/TiO₂/SiO₂ multilayered microspheres, *Journal of Solid State Chemistry*, 184: 2617–2622.

- Ye, M., Zhou, H., Zhang, T., Zhang, Y., Shao, Y. (2013) Preparation of $\text{SiO}_2\text{@Au@TiO}_2$ core-shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 226: 209–216.
- Yıldırım, A.Ö. (2009) *Bazı Reaktif Boyarmaddelerin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanmasının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 120s.
- Yıldız, N. (2011) *Gümüş Nanopartiküllerinin Liken Özü İle Biyosentezi*, Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara Üniversitesi, Ankara, 55s.
- Yilmaz, M., Turkdemir, H., Kilic, M. A., Bayram, E., Cicek, A., Mete, A., Ulug, B. (2011) Biosynthesis of silver nanoparticles using leaves of *Stevia rebaudiana*, *Materials Chemistry and Physics*, 130: 1195– 1202.
- Yin, J., Deng, T., Zhang, G. (2012) Preparation and size control of highly monodisperse vinyl functionalized silica spheres, *Applied Surface Science*, 258: 1910-1914.
- Yong, W. Y. D., Zhang, Z., Cristobal, G., Chin, W. S. (2014) One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 460: 151-157.
- Yu Chen, M. M. and Katz, A. (2002) Synthesis and Characterization of Gold-Silica Nanoparticles Incorporating a Mercaptosilane Core-Shell Interface, *Langmuir*, 18: 8566-8572.
- Yu, X., Liu, S., Yu, J. (2011) Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@TiO}_2$ composite microspheres with superior photocatalytic properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104: 12–20.
- Yudha S, S., Notriawan, D., Angasa, E., Suharto, T. E., Hendri, J., Nishina, Y. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous rinds extract of *Brucea javanica* (L.) Merr at ambient temperature, *Materials Letters*, 97:181–183.
- Yun, H., Kim, J.D., Choi, H.C., Lee, C.W. (2013) Antibacterial Activity of CNT–Ag and GO–Ag Nanocomposites Against Gram-negative and Gram-positive Bacteria, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 34: 3261.

- Zarei, M., Jamnejad, A., Khajehali, E. (2014) Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Against Four Foodborne Pathogens, *Jundishapur J. Microbiol.*, 7: 8720.
- Zayed, M. F. ve Eisa, W. H. (2014) Phoenix dactylifera L. leaf extract phytosynthesized gold nanoparticles: controlled synthesis and catalytic activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121: 238–244.
- Zhao, J., Wang, X., Chen, R. and Li, L., 2005, Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation, *Solid State Communications*, 134(10): 705-710.
- Zhang, N., Gao, Y., Zhang, H., Feng, X., Cai, H., Liu, Y. (2010) Preparation and characterization of core-shell structure of SiO₂@Cu antibacterial agent, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81: 537–543.
- Zhang, X., Niu, H., Yan, J., Cai, Y. (2011) Immobilizing silver nanoparticles onto the surface of magnetic silica composite to prepare magnetic disinfectant with enhanced stability and antibacterial activity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 375: 186–192.
- Zhou, Y., Kong, Y., Kundu, S., Cirillo, J.D., Liang, H. (2012) Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against *Escherichia coli* and *bacillus Calmette-Guérin*, *J. Nanobiotechnol.*, 1477-3155-10-19.
- Zhu, Z., Su, M., Ma, L., Ma, L., Liu, D., Wang, Z. (2013) Preparation of graphene oxide-silver nanoparticle nanohybrids with highly antibacterial capability, *Talanta*, 117: 449–455.
- Zinjarde, S.S. (2012) Bio-inspired nanomaterials and their applications as antimicrobial agents, *Chronicles Young Sci.*, 3: 1–74.
- Zielińska, B., Grzechulska – Damszel, J., Grzmil, B., Morawski, A.W. (2001) Photocatalytic degradation of Reactive Black 5: A comparison between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 photocatalysts, *Applied Catalysis B Environmental*, 12; 35(1)

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Süreyya KADIOĞLU
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : 03/04/1977
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 505 387 76 94
E-posta : kadioglusureyya@gmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Sinop Anadolu Öğretmen Lisesi	1994
Lisans	9 Eylül Üniversitesi	1999
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2005

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
1999-	MEB	Öğretmen

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce, vs)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	
Konuşma		X	
Anlama		X	
Okuma		X	

Ulusal ve uluslararası kongre, sempozyum, toplantılarda sunulan bildiriler (poster)

1-) Kadioğlu, S., Balcı, A., Girgin, M. (2015) Green Synthesis of Ag/Au Nanoparticles, Attachment on The SiO₂ Microsphere Surface And It's Antibacterial Activity, 1st International Conference on Engineering and Natural Sciences, Skopje,

2-) Balcı, A., Kadioğlu, S., Nerse, E. (2014) Metal Bezeli Silika Partiküllerinin Yarı-Biyosentezle Üretimi, Karakterizasyonu, 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Kahramanmaraş, 1:229

3-) Kadioğlu, S ve Balcı, A. (2012) Yatağan termik santrali uçucu küllerindeki metallerin farklı çözelti ortamlarındaki davranışları, 6. ulusal analitik kimya kongresi, Hatay, 272-314

4-) Kadioğlu, S.A., Balcı, A., Demirak, A., Tilkan, E (2007) Enviromental İmpacts of Fly Ashes from Thermal Power Station, International Conference on Environment: Survival and Sustainability, 19-24 February, Near East University, Nicosia-Northhern Cyprus

5-) Kadioğlu, S.A., Balcı, A., Demirak, A. (2006) Environmental impacts of fly ashes from Yatağan thermal power station, III. Ege Enerji Sempozyumu, 57-62

Görev aldığı Bilimsel Araştırma Projeleri

Metal Bezeli Silika Partiküllerinin Yarı-Biyosentezle Üretimi, Yapısal Analizi ve (Antibakteriyel ve Fotokatalitik) Özelliklerinin İncelenmesi, 2014-2016. TUBİTAK 213M599 nolu Proje, BAP