

**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BARYUM KATKILI ÇİNKO KALAY OKSİT NANOPARÇACIKLARININ
FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Alaa KAMO

Biyomühendislik Anabilim Dalı

TEMMUZ 2022

**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BARYUM KATKILI ÇİNKO KALAY OKSİT NANOPARÇACIKLARININ
FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Alaa KAMO
(200841105)**

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özlem ATEŞ SÖNMEZOĞLU

TEMMUZ 2022

TEZ ONAYI

Alaa KAMO tarafından hazırlanan **Baryum Katkılı Çinko Kalay Oksit Nanoparçacıklarının Fotokatalitik ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi** adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Ana Bilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Özlem ATEŞ SÖNMEZOĞLU

Jüri Üyeleri

İmza:

Prof. Dr. Özlem ATEŞ SÖNMEZOĞLU

Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

Tez Savunma Tarihi: 19/07/2022

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Ahmet KAYABAŞI
Enstitü Müdürü



BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Alaa KAMO



Canım babaanneme ve biricik aileme,

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimimde olduğu gibi tez çalışmam boyunca bilgi birikimini, tecrübelerini benimle paylaşan, her konuda yol gösteren, her danıştığım da güler yüzünü, ilgi ve samimiyetini benden esirgemeyen çok sevdiğim danışman hocam değerli Prof. Dr. Özlem ATEŞ SÖNMEZOĞLU'na, tanıştığım günden beri bana her konuda yardımcı olan, ne zaman soru sorsam büyük ilgi ile cevap veren, soru sormaya, merak etmeye teşvik eden, üzerimde emeğini çok bildiğim değerli hocam Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Gerek bilimsel gerek manevi olarak her konuda desteğini esirgemeyen, birlikte çalışmaktan çok keyif aldığım canım hocam Arş. Gör. Begüm TERZİ AKSOY'a, laboratuvarında beraber güzel zamanlar geçirdiğim, her konuda yanımda olduklarını hissettiren değerli arkadaşlarım Ayşe CULU, Rabia ŞEN, Seda Mücella TOPRAK'a ve ekibimize yeni katılmasına rağmen desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Ebubekir CAMIZCI'ya teşekkür ederim. Desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen, üzüntümü, mutluluğumu paylaştığım canım arkadaşım Öğr. Gör. Mukaddes KESKİNATEŞ'e çok teşekkür ederim. Tanıştığım günden beri her konuda destekleyen, beni her zaman cesaretlendiren ve bir abi gibi her zaman yanımda duran değerli hocam Öğr. Gör. Volkan GEMİLİ'ye teşekkür ederim.

Sorgulamayı ve merak etmeyi bana ilk öğreten, bilginin ne kadar değerli olduğunu bize her zaman anlatan, her konuda yönlendiren canım babam İbrahim KAMO'ya, sevgi ve saygının ne demek olduğunu bize öğreten, üzüldüğümü, sevdiğimi, heyecanlandığımı bir kelime bile etmeden anlayan canımdan çok sevdiğim annem Dalal KARAF'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Hayattaki en büyük şansım, uzakta olsa bile her zaman yanımda olduğunu hissettiğim ve çok özlediğim canım ablam Raşa KAMO'ya, ne olursa olsun yanımda duran, cesaretlendiren, sevgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen canım abim Canbi KAMO'ya, hayatımı neşelendiren, üzüldüğümde gülüşleri ile beni mutlu eden çok sevdiğim ve özlediğim birbirinden tatlı yeğenlerime teşekkür ederim.

Son olarak, ben uzaktayken aramızdan ayrılan, torunu olduğum için her zaman kendimi şanslı hissettiğim canım babaanneme teşekkür eder, bu tezi kendisine ithaf ederim.

“Bu yüksek lisans tezi çalışmasının gerçekleştirilebilmesi için 28-YL-21 projesi ile maddi destek sağlayan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.”

Temmuz, 2022

Alaa KAMO



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1 Nanoparçacıkların Fotokatalitik Aktivitesi	5
2.1.1 Fotokatalitik aktivite mekanizması	6
2.1.2 Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler	8
2.2 Nanoparçacıkların Antibakteriyel Aktivitesi	12
2.2.1 Nanoparçacıkların antibakteriyel mekanizmaları	12
2.2.2 Antibakteriyel mekanizmaları etkileyen diğer etkenler	16
2.3 Çinko Stanat Nanoparçacıkları	18
3. MATERYAL METOT	25
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar	25
3.2 Saf Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Sentezi	25
3.3 Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Sentezi	27
3.4 Sentezlenen Saf ve Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu	27
3.5 Saf ve Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Fotokatalitik Aktivitesinin Değerlendirilmesi	27
3.6 Saf ve Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Antibakteriyel Aktivitesinin Değerlendirilmesi	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1 Saf ve Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu	31
4.2 Sentezlenen Zn_2SnO_4 ve Ba Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Fotokatalitik Aktivitesi	46
4.3 Saf ve Ba Katkılı Nanoparçacıklarının Antibakteriyel Aktivitesi	55
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	77



KISALTMALAR

ATP	: Adenozin 3'-trifosfat
Ba_{0,1}@ZTO	: Molce % 0,1 oranında baryum ile katkılanmış çinko kalay oksit
Ba_{0,2}@ZTO	: Molce % 0,2 oranında baryum ile katkılanmış çinko kalay oksit
Ba_{0,3}@ZTO	: Molce % 0,3 oranında baryum ile katkılanmış çinko kalay oksit
Ba_{0,4}@ZTO	: Molce % 0,4 oranında baryum ile katkılanmış çinko kalay oksit
B. subtilis	: <i>Bacillus subtilis</i>
Ba-Zn₂SnO₄	: Baryum katkılı Çinko Stanat
CB	: İletim bandı
CeO₂	: Seryum dioksit
CO₂	: Karbon dioksit
CR	: Kongo kırmızısı
CuO	: Bakır oksit
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
E. coli	: <i>Escherichia coli</i>
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
EPR	: Elektron spin rezonansı
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
HCl	: Hidroklorik asit
K. pneumoniae	: <i>Klebsiella pneumoniae</i>
M. luteus	: <i>Micrococcus luteus</i>
MB	: Metilen mavisi
MO	: Metil oranj
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
NP	: Nanoparçacık
O₂[·]	: Singlet oksijen
O₂^{-·}	: Süperoksit radikali
OH[·]	: Hidroksil radikali
P. vulgaris	: <i>Proteus vulgaris</i>

PL	: Fotolüminesans
PZC	: Sıfır yük noktası
RhB	: Rhodamine-B
RNA	: Ribonükleik asid
ROS	: Reaktif oksijen türleri
S. aureus	: <i>Staphylococcus aureus</i>
S. dysenteriae	: <i>Shigella dysenteriae</i>
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SnO₂	: Kalay oksit
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TiO₂	: Titanyum dioksit
UV	: Ultraviyole
VB	: Valans bandı
V_{ox}	: Oksijen boşlukları
XRD	: X-ışını kırınım
Zn₂SnO₄	: Çinko stanat
ZnO	: Çinko oksit
ZTO	: Çinko stanat

SEMBOLLER

θ	: Bragg açısı
$\text{\AA}$	: Angstrom
Al	: Alüminyum
Ba	: Baryum
C	: Karbon
cm	: Santimetre
Co	: Kobalt
d/dk	: devir/dak.
dk	: dak.
e^-	: Foto-indüklenmiş elektron
eV	: Elekon-volt
g	: Gram
Gr	: Grafen
h^+	: Foto-indüklenmiş boşluk
L	: Litre
La	: Lantanyum
m	: Metre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
μm	: Mikrometre
μL	: Mikrolitre
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
S	: Sülfür
Sn	: Kalay
W	: Watt
Yb	: İterbiyum
Zn	: Çinko



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1: Deneyler esnasında kullanılan kimyasalların bilgileri.	25
Çizelge 4.1: Sentezlenen nanoparçacıklara ait bant aralığı (eV), kristalit boyutu (nm), urbach enerjisi (eV), kafes sabiti ($a=b=c$) (Å) ve SEM parçacık boyutu (nm) değerleri.....	33





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesi.	7
Şekil 2.2: Nanoparçacıkların antibakteriyel aktivite mekanizmaları.....	13
Şekil 2.3: Yüzey merkezli perovskite metastannat ve ters spinel ortostannate kristal yapıları.....	19
Şekil 2.4: Zn_2SnO_4 nanomalzemelerinin fotokatalitik aktivitesinde yer alan reaksiyon mekanizmasının şeması.....	21
Şekil 3.1: a) çinko asetat dihidrat çözeltisi, b) kalay (IV) klorür pentahidrat çözeltisi, c) kalay (IV) klorür pentahidrat ve çinko asetat dihidrat çözeltisinin karışımı ve d) karışımın pH değerinin NaOH ile ayarlanması.....	26
Şekil 3.2: a) hidrotermal ünitesi ve b) hidrotermal işleminden sonra teflon kabında çöken ZTO nanoparçacıkları.....	26
Şekil 3.3: a) Fotokatalitik reaktörü ve b) UV-VIS spektrofotometre.....	28
Şekil 4.1: a) Sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına ait XRD kırınım deseni, b) saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının (311) XRD tepe noktaları.....	32
Şekil 4.2: Sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına ait raman spektrumları.....	34
Şekil 4.3: Sentezlenen saf ve Ba katkılı ZTO nanoparçacıklarının FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 4.4: Sentezlenen a) ZTO, b) $Ba_{0,1}@ZTO$, c) $Ba_{0,2}@ZTO$, d) $Ba_{0,3}@ZTO$ ve e) $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarına ait SEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.5: Sentezlenen ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarının parçacık boyutu.....	37
Şekil 4.6: Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının EDS sonucu a) ZTO, b) $Ba_{0,1}@ZTO$, c) $Ba_{0,2}@ZTO$, d) $Ba_{0,3}@ZTO$ ve e) $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıkları.....	38
Şekil 4.7: $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarının EDS haritalaması.....	38
Şekil 4.8: ZTO nanoparçacıklarına ait a) düşük, b) yüksek büyütme TEM görüntüleri, c) HR-TEM görüntüsü ve d) SAED paternleri.....	39
Şekil 4.9: $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarına ait a) düşük, b) yüksek büyütme TEM görüntüleri, c) HR-TEM görüntüsü ve d) SAED paternleri.....	40
Şekil 4.10: Sentezlenen nanoparçacıkların UV-VIS difüz reflektans (UV-DRS) spektrumları.....	41
Şekil 4.11: Sentezlenen nanoparçacıkların Kubelka–Munk (K–M) yansıma spektroskopisi teorisi ile hesaplanan bant aralıkları.....	42
Şekil 4.12: Sentezlenen ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarının urbach enerjileri.....	44
Şekil 4.13: Sentezlenen ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarına ait fotolüminesans spektrumları.....	45

Şekil 4.14: a) ZTO nanoparçacıklarının varlığında farklı pH değerlerinin Rhodamin B boyasının degradasyonu üzerindeki etkisi, b) RhB boyasının UV ışığı altında degradasyonu.	47
Şekil 4.15: Sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarını içeren RhB çözeltilerinin UV ışığı altında bozunmasının gerçek zamanlı UV-VIS absorpsiyon spektrumları ve RhB'nin zamana bağlı olarak bozunmasını gösteren dijital resimleri.	48
Şekil 4.16: Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının varlığında RhB boyasının 140 dk UV altında bozunma oranları.	49
Şekil 4.17: a) İlgili fit eğrileriyle birlikte Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının kinetik parametreleri ve b) (a)'da yer alan eğrilerin eğiminden belirlenen hız sabiti değerlerinin histogramı.	50
Şekil 4.18: UV ışığı altında $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarının yeniden kullanılabilirlik kabiliyeti.	51
Şekil 4.19: ZTO, $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarını içeren RhB çözeltilerinin görünür ışık altında bozunmasının gerçek zamanlı UV-VIS absorpsiyon spektrumları ve RhB'nin zamana bağlı olarak bozunmasını gösteren dijital resimleri	52
Şekil 4.20: ZTO ve $Ba_{0,2}@ZTO$ varlığında RhB boyasının 300 dk görünür ışık altında bozunma oranları.	52
Şekil 4.21: ZTO, $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarının a) kinetik parametreleri ve b) reaksiyon hız sabitleri.	53
Şekil 4.22: <i>E. coli</i> ; a) 10^{-3} , b) 10^{-4} , c) 10^{-5} , d) 10^{-6} CFU/mL, <i>S. aureus</i> ; e) 10^{-3} , f) 10^{-4} , j) 10^{-5} ve h) 10^{-6} CFU/mL oranında seyeltmeden sonra ekim sonuçları.	55
Şekil 4.23: ZTO'nun mikarına bağlı olarak <i>E. coli</i> 'ye karşı antibakteriyel aktivitesi a) kontrol, b) 500 μ L, c) 1000 μ L ve d) 2000 μ L.....	56
Şekil 4.24: a) Saf ve katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına maruz bırakılan <i>E. coli</i> bakterilerinin koloni oluşturma birimleri ve b) nanoparçacıkların antibakteriyel aktivite yüzdeleri.	57
Şekil 4.25: Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının <i>E. coli</i> bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi a) kontrol, b) ZTO, c) $Ba_{0,1}@ZTO$, d) $Ba_{0,2}@ZTO$, e) $Ba_{0,3}@ZTO$ ve f) $Ba_{0,4}@ZTO$	57
Şekil 4.26: a) Saf ve katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları ile muamele edilen <i>S. aureus</i> bakterilerinin koloni oluşturma birimleri ve b) nanoparçacıkların antibakteriyel aktivite yüzdeleri.	58
Şekil 4.27: Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının <i>S. aureus</i> bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi a) kontrol, b) ZTO, c) $Ba_{0,1}@ZTO$, d) $Ba_{0,2}@ZTO$, e) $Ba_{0,3}@ZTO$ ve f) $Ba_{0,4}@ZTO$	58

ÖZET

Yüksek Lisans

BARYUM KATKILI ÇİNKO KALAY OKSİT NANOPARÇACIKLARININ FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Alaa KAMO

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomühendislik Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Özlem ATEŞ SÖNMEZOĞLU

Temmuz, 2022, 102 sayfa

Son yıllarda fotokatalitik ve antibakteriyel çalışmalarda kullanımı artan çinko kalay oksit (Zn_2SnO_4), yüksek elektron hareketliliği ve elektrik iletkenliğinden dolayı önemli bir üçlü yarı iletken oksit malzeme olarak kabul edilmektedir. Ancak Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları, yüksek rekombinasyon oranı ve görünür ışık altında sınırlı fotokatalitik ve antibakteriyel aktivite özelliklerini sergilemektedir. Bu eksikliklerin giderilmesine yönelik sunulan yaklaşımların araştırılması büyük önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına baryum elementi katkılanarak görünür ışık altında fotokatalitik ve antibakteriyel aktivitesinin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, ciddi bulaşıcı hastalıklara neden olan hastane içi enfeksiyonlar oluşturabilen *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakteri suşlarına karşı ilk defa kullanılan baryum katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının antibakteriyel aktiviteleri araştırılmıştır. Baryum katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına kıyasla hem UV hem de görünür ışık altında da daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilediği tespit edilmiştir.

Optimum katkı oranının % 0,2 olduğu tespit edilmiş ve % 0,2 Ba- Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının UV ve görünür ışık altında Rhodamine B boyasını sırasıyla % 99,04 ve % 98,86 bozunuma uğrattığı görülmüştür. Fotokatalitik aktivite özellikleri ile uyumlu olarak % 0,2 Ba- Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının her iki bakteriye karşı daha yüksek antibakteriyel özellik sergilediği görülmüştür. Sonuç olarak Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının hem fotokatalitik hem de antibakteriyel aktivitesi Ba katkısı ile artırılmıştır. Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının yüksek fotokatalitik ve antibakteriyel aktivitesinden dolayı diğer metal oksit yarı iletkenlere alternatif bir malzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel aktivite, baryum, çinko stanat, fotokatalitik, *E. coli*, *S. aureus*.



ABSTRACT

Ms Thesis

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF BARIUM DOPED ZINC TIN OXIDE NANOPARTICLES

Alaa KAMO

Karamanoglu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Bioengineering

Supervisor: Prof. Dr. Özlem ATEŞ SÖNMEZOĞLU

July, 2022, 102 pages

Zinc tin oxide (Zn_2SnO_4), which has been used increasingly in the recent years in photocatalytic and antibacterial studies, is considered as an important ternary semiconducting oxide material due to its good electron mobility and high electrical conductivity. However, Zn_2SnO_4 nanoparticles suffer from high recombination rate and limited photocatalytic and antibacterial activity under visible light. It is of great importance to investigate the ways to overcome these deficiencies.

In this thesis, it is aimed to increase the photocatalytic and antibacterial activity of Zn_2SnO_4 nanoparticles under visible light by doping barium element. For this purpose, the antibacterial activities of Barium-doped Zn_2SnO_4 nanoparticles, which were used for the first time against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacterial strains that can cause serious infectious diseases and hospital-acquired infections, were investigated. It was determined that barium-doped Zn_2SnO_4 nanoparticles exhibited higher photocatalytic activity under both UV and visible light compared to pure Zn_2SnO_4 nanoparticles.

It was determined that the optimum doping ratio was 0.2%. 0.2% Ba- Zn_2SnO_4 nanoparticles degraded Rhodamine B dye by 99.04% and 98.86%, respectively, under UV and visible light. It was observed that 0.2% Ba- Zn_2SnO_4 nanoparticles exhibited higher antibacterial properties against both bacteria in accordance with either their photocatalytic activity. As a result, both the photocatalytic and antibacterial activity of Zn_2SnO_4 nanoparticles was increased by doping Ba. It has been concluded that Ba doped Zn_2SnO_4 nanoparticles can be used as an alternative material to other metal oxide semiconductors due to their high photocatalytic and antibacterial activity.

Keywords: Antibacterial activity, barium, zinc stannate, photocatalytic, *E. coli*, *S. aureus*.



1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artması ve endüstrinin hızlı gelişmesi ile birlikte çevresel kaygılar ve sorunlar gittikçe artmaktadır. Son zamanlarda kâğıt, boya, kozmetik ve tekstil gibi endüstrilerde yaşanan gelişmeler, çevreyi olumsuz olarak etkilemektedir. Bu tür endüstrilerden salınan atık sular, insanlar üzerinde ciddi olumsuz etkilere neden olan tehlikeli boyalar içermektedir (Santhi ve diğerleri, 2015). Kirlletici boyar maddeler, arıtılmadan suya ulaşırsa oluşturabileceği ekolojik dengesizlik nedeniyle ekolojik sistemi etkilemektedirler (Alnuaimi ve diğerleri, 2007). Endüstriyel atık sudaki boyalar, adsorpsiyon, elektroliz, elektrodiyaliz, iyon değişimi, ters ozmoz, pıhtılaşma ve kimyasal çökeltme dahil olmak üzere çeşitli tekniklerle uzaklaştırılmaktadır (Wang ve diğerleri, 2016). Ancak bu yöntemlerin etkin bir şekilde kullanılması, maliyetin yüksek olması veya ikincil bir kirlilik ortamı oluşturmalarından dolayı sınırlanmaktadır. Bu nedenle oluşan atıkların temizlenmesi için alternatif yöntemler geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen en önemli yöntemlerden biri fotokatalizdir. Fotokatalitik bozunma, verimli, güvenilir, ucuz ve çevre dostu olduğundan dolayı boyaların uzaklaştırılması için en uygun teknoloji olarak kabul edilmektedir (Bhatnagar ve Minocha, 2006). TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CuO ve Zn_2SnO_4 gibi birçok nanoparçacık fotokatalitik çalışmalarda kullanılmaktadır. Bunların arasında üçlü yapıya sahip olan çinko stanat (Zn_2SnO_4) nanoparçacıkları yapı içerisinde oluşan kusurlardan dolayı görünür ışık altında fotokatalitik etki gösterebilmektedir. Ancak saf Zn_2SnO_4 'ün sahip olduğu zayıf adsorpsiyon ve fotojenere yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonu fotokatalitik aktivitesini sınırlamaktadır. Bunun yanı sıra saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının görünür ışık altında fotokatalitik aktivite göstermesine rağmen görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesi sınırlıdır. Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesi, kompozit oluşturma ve katkılama gibi modifikasyonlarla artırılabilir. Bu kapsamda, bu tez çalışmasında Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının % 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4'lük baryum ile katkılanarak fotokatalitik aktivitesinin artırılması amaçlanmıştır.

Bakteriyel enfeksiyonlar dünya çapında ölümlere neden olabilen önemli bir küresel sorun haline gelmiştir. Bakterilerde oluşan antibiyotik dayanıklılığı nedeniyle, bu tür enfeksiyonların tedavilerinde kullanılan antibiyotiklerin etkinliği giderek azalmaktadır. Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezlerinin (CDC) 2019 yılında yayınlandığı Amerika Birleşik Devletleri'nde güncellenmiş Antibiyotik Direnç Tehditleri (AR Tehditleri Raporu) raporuna göre antibiyotiğe dirençli bakteri ve mantarlar her yıl Amerika Birleşik Devletleri'nde 2,8 milyondan fazla enfeksiyona ve 35000 ölüme neden olmuştur. Bu veri, ortalama olarak Amerika Birleşik Devletleri'ndeki bir kişinin her 11 saniyede bir antibiyotiğe dirençli enfeksiyon kaptığı ve her 15 dakikada birinin öldüğü anlamına gelmektedir. Türkiye'nin durumuna bakacak olursak; Türkiye İstatistik Kurumunun (TÜİK) yayınladığı son raporuna göre enfeksiyon ve parazit hastalıklarından kaynaklanan ölümler 2009 yılında 4549 iken 2017 yılında 10248'e ulaşmıştır. Bu artışın nedeni, antibiyotiklere karşı bakterinin ilaç direncinin artmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. CDC'ye göre, hastane enfeksiyonlarına neden olan en yaygın patojenler *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*'dir. Bununla birlikte bu patojenlerde gelişen antibiyotik direnci gittikçe artmaktadır. 2021 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yayınlanan rapora göre idrar yolu enfeksiyonlarını tedavi etmek için yaygın olarak kullanılan bir antibiyotik olan siprofloksasine direnç oranı, Küresel Antimikrobiyal Direnç ve Kullanım Gözetim Sistemine (GLASS) rapor veren ülkelerde *Escherichia coli* için % 8,4 ile % 92,9 arasında değişmektedir. Aynı raporda *Staphylococcus aureus* metisiline dirençlilik oranı % 12,11 olduğu belirtilmiştir. Antibiyotik tedavisine alternatif olarak yırtıcı bakteriler (Kadouri ve diğerleri, 2013), bakteriyofaj tedavisi (Chan ve diğerleri, 2013), patojenlerin rekabetçi dışlanması (Schneitz, 2005) ve bakteriyosinler (Cotter ve diğerleri, 2013) gibi birçok tedavi yöntemi mevcuttur. Ancak hiçbir antibiyotik tedavisi kadar etkili değildir. Birçok antibakteriyel ilaç mevcut olmasına rağmen, bakteriyel enfeksiyonlar ciddi bir problem olmaya devam etmektedir. Bu nedenle günümüzde antibiyotik direncine yol açmayacak yeni antibakteriyel ajanlar geliştirilmek bir zorunluluk haline gelmiştir. Nanoteknoloji'deki gelişmeler ile beraber nanoparçacıkların antibakteriyel ajan olarak kullanımı artmaktadır. Oksit bazlı yarı iletken fotokatalist nanoparçacıklar antibakteriyel aktivite gösteren en umut verici malzemeler gibi görülmektedir. Oksit bazlı yarı iletken fotokatalist nanoparçacıkların

arasında çinko stanat'ın son zamanlarda araştırılan en önemli özelliklerinden biri antibakteriyel aktivitesidir.

Bu kapsamda bu tez çalışmasında, ciddi bulaşıcı hastalıklara neden olan ve hastane içi enfeksiyonlarını oluşturabilen *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakteri suşlarına karşı ilk defa baryum (Ba) katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının antibakteriyel aktivitesi değerlendirilmiştir.





2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Nano ölçekte malzeme ve cihazları hem sentezlemek hem de karakterize etmek için kullanılan nanoteknoloji hızla gelişen teknikleri nedeniyle son zamanlarda önemli bir popülerlik kazanmıştır. Nanoteknoloji, malzeme bilimi, mekanik, elektronik, optik, tıp, plastik, enerji vb gibi bilim ve teknolojinin tüm alanlarında gelişmekte olan disiplinler arası bir alandır. Son yıllarda nanomalzemeler önemli ölçüde yeni ve geliştirilmiş fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir.

Nanoparçacıklar (NP'ler), boyutu 100 nm'den küçük olan parçacık maddeler içeren geniş bir malzeme sınıfıdır (Laurent ve diğerleri, 2008). İstenilen uygulamaya göre uygun şekilde manipüle edilebilen nanoparçacıklar, benzersiz fiziko-kimyasal, optik ve biyolojik özelliklere sahiptir (Feynman, 1991). NP'ler antibiyotiklerin verilmesi ve bulaşıcı hastalıkların tedavisinde, tıbbi algılamada, görüntüleme, hedefe yönelik ilaç verme ve yapay implantlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Kheiri ve diğerleri, 2019). Aynı zamanda nanoparçacıklar güneş pilleri, manyetik depolama, elektronik, kataliz ve biyomedikal alanlarda ve çeşitli endüstriyel ürünlerde de kullanılmaktadır. Bu uygulamalara ek olarak, NP'lerin antibakteriyel ajan olarak kullanımına ilişkin çeşitli raporlar ortaya çıkmıştır.

2.1 Nanoparçacıkların Fotokatalitik Aktivitesi

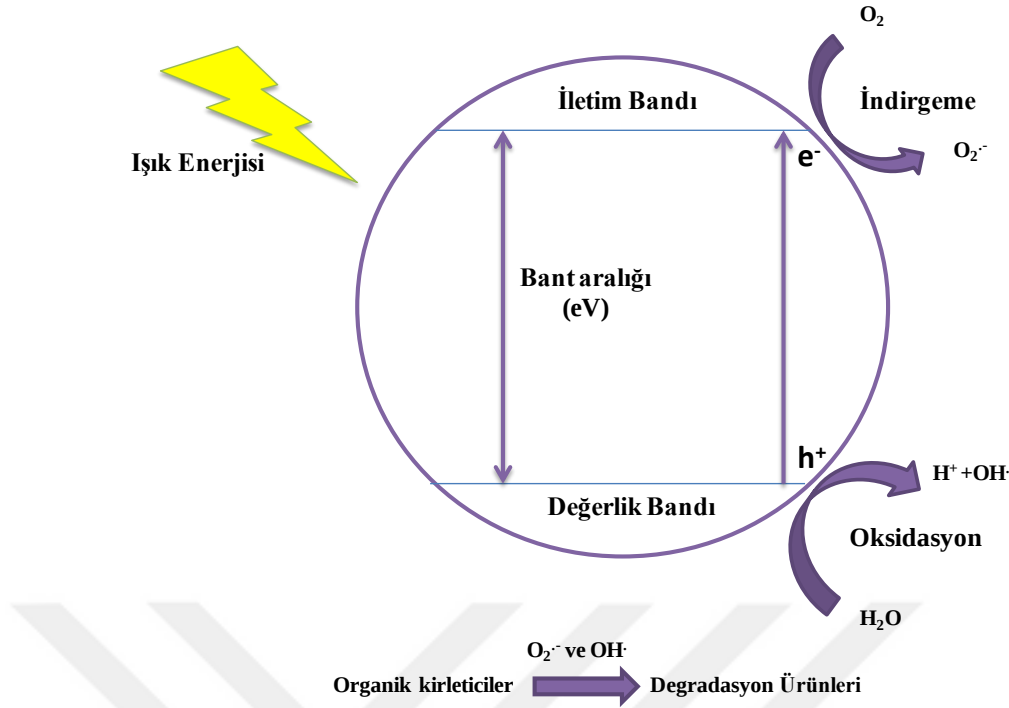
Fotokatalitik aktivite gösteren karbon bazlı, metal, seramik, metal oksit ve polimerik nanoparçacıklar gibi birçok nanoparçacık türü mevcuttur. Bunlar arasında metal nanoparçacıklarının dar bant aralığından dolayı çoğunlukla görünür bölgede fotokatalitik aktivite gösterebilmesine rağmen metallerin saf bir şekilde elde edilmesi için oldukça yüksek maliyet gerektiren süreçlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanı sıra Ag gibi bazı metaller hem kararsız yapılardır hem de fotokimyasal korozyona karşı dayanaksızlardır (Li ve diğerleri, 2015). Bu nedenle araştırmalar daha ucuz, kararlı ve sentezi kolay olan metal oksit nanoparçacıklarına yönelmiştir. Metal

oksitlerin ışık absorpsiyonu, elektronik yapısı, ayarlanabilir bant aralığı ve yük taşıyıcı transferi özellikleri nedeniyle fotokatalizör olarak kullanımını artırmıştır (Tahir ve diğerleri, 2020).

Fotokataliz teknolojisi, iletim ve değerlik bandının güçlü redoks potansiyeli ile fotokatalizörün yüzeyinde güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren gelişmekte olan bir teknolojidir (Guan ve diğerleri, 2022). Temel olarak, fotokataliz heterojen kataliz ve homojen kataliz olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Kirleticilerin heterojen fotokataliz yoluyla uzaklaştırılması işlem kolaylığı, uygun maliyeti, basitliği ve yüksek verimliliği nedeniyle olağanüstü bir yaklaşım olarak kabul edilir (Aziz ve diğerleri, 2022). Heterojen kataliz, çeşitli tehlikeli maddelerin bozunmasında başarıyla kullanılmıştır. Fotodegradasyon kimyasal oksidasyon (Okano ve diğerleri, 1987), aktif karbon adsorpsiyonu (Zeltner, 1993), biyolojik arıtma (Mills ve diğerleri, 1993) gibi geleneksel atık su arıtma tekniklerine göre birçok avantaja sahiptir. Örneğin; aktif karbon adsorpsiyon yöntemi, kirleticilerin bozunmadan faz transferini içermektedir. Bu nedenle başka bir kirlilik sorunu yaratmaktadır. Kimyasal oksidasyon yöntemi, tüm organik maddeleri uzaklaştıramamaktadır. Biyolojik arıtmalar ise çok yavaştır ve uygun pH ve sıcaklığın sıkı kontrolünü gerektirmektedir (Kumar ve Pandey, 2017). Bu bağlamda, düşük konsantrasyonlarda bile kirleticilerin uzaklaştırılması için fotokatalitik proseslerin avantajları vardır. Ayrıca organik kirleticilerin tamamen oksidasyonu, özel olarak tasarlanmış reaktör sistemlerinde kullanılabilen oldukça aktif ve ucuz katalizörlerle ikincil tehlikeli ürünleri oluşturmada, ppb seviyesinde bile birkaç saat içinde gerçekleşmektedir (Kumar ve Pandey, 2017).

2.1.1 Fotokatalitik aktivite mekanizması

Fotokataliz, yarı iletken bir malzemenin ışık enerjisi ile uyarılması sonucunda üretilen elektronların ve boşlukların yükseltgenme-indirgeme reaksiyonlarına katılmasına dayanmaktadır (Zhou ve diğerleri, 2021). Şekil 2.1’de gösterildiği gibi yarı iletken bir malzeme, bant aralığını aşan veya ona eşit bir enerjiye sahip bir ışık enerjisi ile uyarıldığında değerlik bandındaki (VB) elektronlar, elektron (e^-)/boşluk (h^+) çiftleri oluşturmak üzere iletim bandına (CB) iletilir (Yang ve diğerleri, 2018).

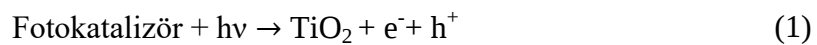


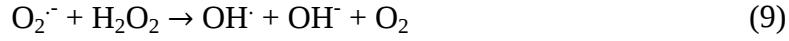
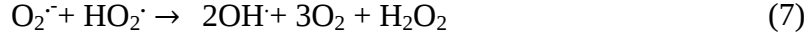
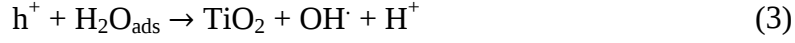
Şekil 2.1 : Nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesi (Sujatha ve diğerleri, 2020).

Genel olarak, bir fotokatalitik malzemenin ana özelliği, güneş enerjisini kullanarak belirli oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarını hızlandırmasıdır. Fotokatalitik süreç çoğunlukla aşağıdaki temel adımları takip eder;

1. e^-/h^+ çiftlerinin fotojenerasyonu;
2. e^-/h^+ çiftlerinin ayrılması ve elektrot yüzeyine difüzyonu ve
3. Katalitik aktif bölgelerin yüzeyinde foto-oksidasyon ve foto-indirgeme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi (Malathi ve diğerleri, 2018).

Foto-indüklenmiş taşıyıcılar, indirgeme veya oksidasyon reaksiyonlarına katılmak için fotokatalizörün yüzeyine taşınabilir. VB'deki foto-indüklenmiş boşluklar H_2O ile reaksiyona girerek $OH^\cdot$ radikallerini oluşturur. CB'daki elektronlar ise yarı iletkenin yüzeyinde adsorbe edilen O_2 ile reaksiyona girerek $O_2^\cdot$, $O_2^\cdot$ ve H_2O_2 radikallerinin oluşumuna yol açar. Bu radikaller, sudaki kirleticilerin foto bozunması için çok güçlü redoks potansiyellere sahiptir. Fotokataliz mekanizması, TiO_2 'in fotonlarla etkileşimi sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar üzerinden aşağıda açıklanmıştır.





2.1.2 Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

Fotokatalitik sistemin oksidasyon oranları ve verimliliği, organik molekülün fotodegradasyonunu yöneten bir dizi operasyonel parametreye büyük ölçüde bağlıdır (Fujishima ve Honda, 1972; Chen ve diğerleri, 2003; Janisch ve diğerleri, 2005; Gupta ve Tripathi, 2011; Hanaor ve Sorrell, 2011). Bu parametreler aşağıda sıralanmaktadır.

Fotokatalizörün konsantrasyonu:

Boyanın bozunması, fotokatalizörün konsantrasyonundan etkilenmektedir. Genellikle fotokatalitik aktivite ile fotokatalizörün konsantrasyonu arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Bu durum, katalizörün aktif bölgelerinin sayılarının artmasından kaynaklanmaktadır (Kumar ve Pandey, 2017). Böylece boya çözeltisinin renk bozulmasında yer alabilen $OH^\cdot$ radikallerinin sayısında bir artışa neden olur. Ancak fotokatalitik aktivitedeki bu artış belirli bir konsantrasyona kadar gözlemlenir (Bamba ve diğerleri, 2008). Kullanılan katalizörün konsantrasyonunun daha da artırılması durumunda çözeltiyi bulanık hale getirerek reaksiyonun ilerlemesi için gerekli olan UV ışığının engellenmesi ve bunun sonucunda reaksiyon hızının yavaşlamasından dolayı fotokatalitik aktivitenin olumsuz etkilenmesine sebep verecektir (Kumar ve Pandey, 2017). Ahmad ve diğerleri (2021), Al-ZnO-Gr katalizörün miktarının kongo kırmızısı boyasının (CR) bozunması üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada 0,1, 0,7 ve 1 g/L konsantrasyonunda katalizör

kullanılmıştır. 0,1 g/L konsantrasyonunda katalizör kullanıldığında bozunma oranı % 76 iken konsantrasyon 0,7 g/L'ye yükseldiğinde bu oran % 100'e kadar ulaşmıştır. Ancak konsantrasyon daha da artırıldığında boyanın bozunma oranı % 91'e kadar düşmüştür. Araştırmacılar artan CR bozunma verimliliğinin, yüksek yüzey alanına, katalizörün yüzeyinde bol miktarda aktif bölgelerin mevcudiyetine ve CR moleküllerinin adsorpsiyonuna bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir. Ancak 0,1 g/L katalizör konsantrasyonunda, katalizörün yüzeyinde az sayıda foto-indüklenmiş boşluk ve aktif bölge olduğu için düşük CR bozunması gözlemlenmiştir. Katalizörün dozunun optimum değeri aşması durumu, çözeltinin bulanıklığını ve aglomerasyonunu artırarak ışık foton penetrasyon derinliğini azaltır ve ışık saçılma etkisini arttırır. Bunun da fotokatalitik CR bozunma verimliliğini olumsuz bir şekilde etkilediği öne sürülmüştür. Benzer sonuçlar Goswami (2020) tarafından bildirilmiştir.

Boyanın konsantrasyonu:

Boya konsantrasyonunun fotokatalitik aktiviteyi etkilediği yaygın olarak bildirilmektedir. Genel olarak, katalizör sabit tutulurken, boya konsantrasyonunun artırılması ile bozunma oranı azalmaktadır (Reza ve diğerleri, 2017). Aynı zamanda boyanın bozunması için gereken ışınlama süresi de uzamaktadır (Romão ve diğerleri, 2015). Boyanın konsantrasyonu arttıkça katalizörün yüzeyinde daha fazla boya molekülü adsorbe edilmektedir. Bu nedenle fotokatalizörün yüzeyine daha az foton ulaşmaktadır. Dolayısıyla daha az oksijen reaktif türleri üretilerek bozunma oranı azalmaktadır. Tayeb ve Hussein (2015)'in yaptıkları çalışmada TiO_2 katalizörü kullanılarak farklı konsantrasyonlarda (5, 10 ve 15 ppm) MB boyasının bozunmasını değerlendirilmişlerdir. Gerçekleştirilen deneylerde, tüm pH değerlerinde, boya konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak bozunmanın da azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, başlangıçtaki boya konsantrasyonu arttığında, TiO_2 yüzeyinde giderek daha fazla boya molekülünün adsorbe edilmesidir. Büyük miktarda adsorbe edilmiş boyanın varlığı, boşluklar veya hidroksil radikalleri ile doğrudan temas eksikliği ile sonuçlanmaktadır. Bunun da boyanın bozunması üzerinde engelleyici bir etkisi olduğu bildirilmiştir. Yazarların önerdiği diğer olası neden, MB boyası üzerine UV taramasının etkisidir. Yüksek boya konsantrasyonlarında, UV'nin büyük bir miktarı boya molekülleri tarafından soğurum eğilimindedir. Böylece TiO_2 tarafından soğurulan ve elektron-boşluk oluşumuna katkı sağlayan UV ışık miktarı

azalacağından dolayı özellikle TiO_2 tarafından üretilen $\text{OH}^\cdot$ ve $\text{OH}_2^\cdot$ radikal miktarları azalacak ve katalitik reaksiyonun verimi düşecektir. Bir başka olası sebep ise boya moleküllerinin bozunması sırasında yan ürünlerin oluşmasıdır. Başka bir araştırmada Gao ve diğerleri (2018), MB boyasının konsantrasyonunun 5 ppm'den 13 ppm'e kadar artırıldığında CeO_2 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesi azaldığı bildirmişlerdir. Araştırmacılar boya konsantrasyonunun artması ile çözeltiye ulaşan fotonların yol uzunluğunun azalmasının, MB boyasının bozunma hızını azalttığını bildirmişlerdir.

pH:

pH, katalizörün yüzey yükünü etkileyen ve fotokatalizör varlığında organik kirleticilerin fotobozunumunu artıran en faydalı parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir. Çözeltinin pH değerindeki değişim, katalizörün yüzey yükünü ve katalitik reaksiyonların potansiyellerini değiştirmektedir (Khan ve Dutta, 2015). Sonuç olarak, boyanın yüzeyindeki adsorpsiyonu değiştirerek reaksiyon hızında bir değişikliğe neden olmaktadır. Örneğin TiO_2 'nin yüzeyi asidik ortamda pozitif, bazik ortamda ise negatif yüklüdür. Böylece TiO_2 asidik ortamlarda anyonik boyaları daha etkin bir şekilde bozarken bazik ortamlarda katyonik boyalar için daha yüksek bir fotokatalitik aktivite göstermektedir (Laid ve diğerleri, 2016). Ahmad ve diğerleri (2021) çalışmalarında pH değerinin 3'ten 9'a kadar artırılması ile CR boyasının bozunması artarken, 11'e kadar çıktığında boyanın bozunma oranı azaldığını tespit etmişlerdir. Çalışmada, Al-ZnO-Gr fotokatalizörünün fotodegradasyon performansı, pH değerlerine bağlı olarak boya moleküllerinin adsorpsiyonu ile yakından bağlantılı olduğu vurgulanmıştır. Bunun yanı sıra ZnO'nun PZC değeri yaklaşık olarak $9,0 \pm 0,3$ olduğu bildirilmiştir. $\text{pH} < \text{PH-PZC}$ iken Al-ZnO-Gr pozitif yüklenmektedir. Bu nedenle anyonik CR boyasının adsorpsiyonu daha kolay bir şekilde gerçekleşerek nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır. Diğer bir çalışmada ise Tayeb ve Hussein (2015), pH değeri 1,4'ten 12,6'ya kadar artırıldığında MB bozunma oranının 4,84'ten 94,56'ya kadar yükseldiğini bildirmişlerdir. TiO_2 partiküllerinin sıfır yük noktası (PZC) = 6,8'dir. TiO_2 yüzeyi bazik ortamda negatif bir yüke sahiptir ($\text{pH} > 6,8$), bu nedenle katyonik boyalar ve TiO_2 'nin negatif yük yüzeyleri arasında elektrostatik absorpsiyon vardır. Dolayısıyla fotokatalitik aktivite artmaktadır. Ancak sistemin pH değeri azaldıkça pozitif yüklü yüzey sayısını artmıştır. Bu durum boyanın adsorpsiyonunu azalttığı için bozunma oranı azalmıştır.

Sıcaklık:

Fotokatalitik aktivite için reaksiyon sıcaklığı 20-80 °C arasında ideal olarak kabul edilmektedir. Çünkü bu sıcaklıklarda fotoelektronu fotokatalizörün iletken bandına iletirmek için gereken minimum enerji miktarı olarak tanımlanan görünür aktivasyon enerjisi küçük değerlere sahiptir. Bu durum reaksiyon hızını olumlu yönde etkilemektedir (Mashkour ve diğerleri, 2011). Yüksek sıcaklıklarda yani 80 °C'nin üzerinde ise sistemin sıcaklığı suyun kaynama noktasına yaklaşır, substrat'ın ekzotermik adsorpsiyonunu zorlaştırır ve reaksiyon hızını sınırlar. Ayrıca yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu teşvik eder, fotokatalizörün yüzeyine boya moleküllerinin adsorpsiyonunu zorlaştırır, böylece fotokatalitik aktiviteyi olumsuz etkiler (Malato ve diğerleri, 2009). Reaksiyonun sıcaklığı, sıfıra düşmesi durumunda görünen aktivasyon enerjisi artar (Kumar ve Pandey, 2017). Böylece nihai ürünlerin desorpsiyonunu artırarak reaksiyon hızını düşürür. Azad ve Gajanan (2017) yaptıkları çalışmada hem TiO₂ hem de Co:La:TiO₂ nanoparçacıklarının metil turuncusu boyasının bozunması üzerindeki etkisi araştırmışlardır. Bu çalışmada sıcaklığın etkisini değerlendirmek için fotokatalitik deneyler 30 °C ve 40 °C'de gerçekleştirilmiştir. 40°C'de fotodegradasyonun oranı, maksimum değeri bulmuştur. Bunun nedeni boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeyi ile etkileşiminin artmasıdır. Bu artış, boyaların fotodegradasyonunu destekleyen adsorpsiyonu artırarak fotokatalitik aktiviteyi iyileştirir.

Işık yoğunluğu:

Işığın yoğunluğu fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir. Işık yoğunluğunun fotoreaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi Ollis ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Ollis ve diğerleri, 1991).

- i) Düşük ışık şiddeti aralığında (0-20 mW.cm⁻²), artan ışık yoğunluğuyla reaksiyon hızı doğrudan artar. Elektron boşluk çiftlerinin oluşumu baskındır ve elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyon süreci ihmal edilebilir.
- ii) Orta ışık yoğunluklarında reaksiyon hızı, ışık yoğunluğunun kareköküne bağlıdır. Orta ışık şiddetlerinde (25-40 mW.cm⁻²), ışık şiddetinin

karekökü arttıkça reaksiyon hızı doğrudan artar ve elektron boşluk rekombinasyon süreci baskın hale gelir.

- iii) Yüksek ışık yoğunluklarında reaksiyon hızı, ışık yoğunluğundan bağımsızdır. Öte yandan, ışık şiddeti arttığında, elektron-boşluk çifti ayrımı rekombinasyon ile rekabet eder ve böylece reaksiyon hızı üzerinde daha düşük etkiye neden olur.

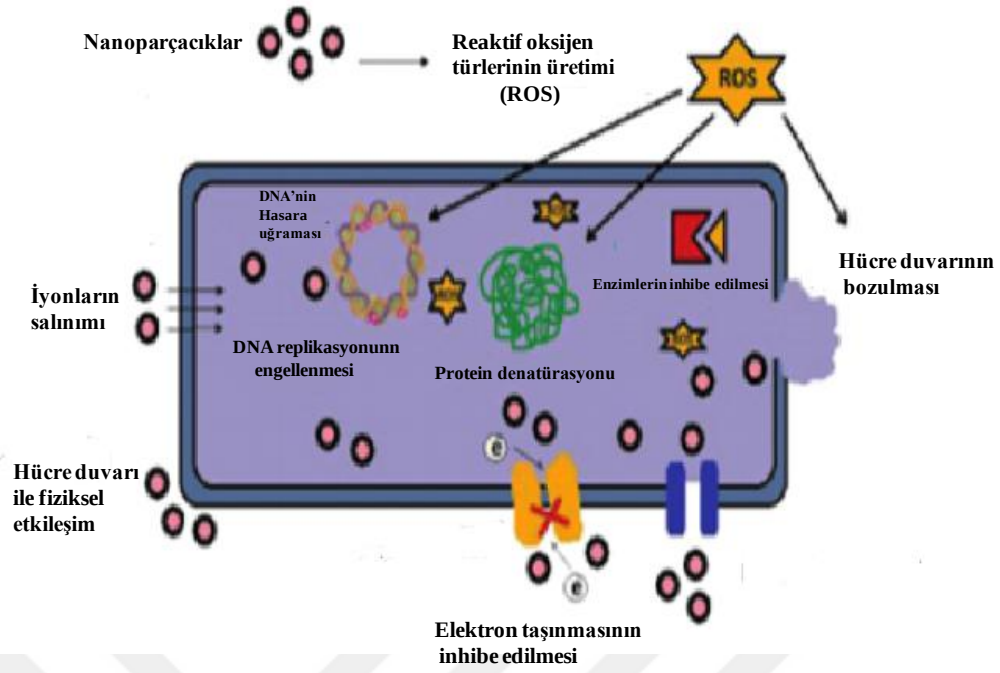
Ahmad ve diğerleri (2021) çalışmalarında ışığın yoğunluğu 50 W/m^2 'den 300 W/m^2 'ye kadar artırıldığında Al-ZnO-Gr nanoparçacıklarının CR boyası üzerindeki fotokatalitik oranı % 75'ten % 100'e kadar arttığı bildirilmiştir. Yazarlar ışık yoğunluğunun artması, daha fazla foto-indüklenmiş elektron-boşluk çifti oluşumunu desteklediğini bildirmişlerdir. Böylece fotokatalitik aktivitede bir artışa neden olmuştur. Ayrıca çalışmada daha düşük ışık yoğunluğunda elde edilen düşük fotokatalitik CR bozunma oranı, foto-indüklenmiş yük taşıyıcılarının yüksek rekombinasyon oranından kaynaklandığı rapor edilmiş olup çözeltide serbest radikallerin üretimini geciktirdiği bildirilmiştir.

2.2 Nanoparçacıkların Antibakteriyel Aktivitesi

Nanoparçacıkların sağlık sektöründe artan kullanımı, nanoparçacıkların antibakteriyel mekanizmalarının araştırılmasına yönelik yapılan çalışmaların sayısını giderek artırmaktadır (Huh ve Kwon, 2011). NP'lerin antibakteriyel aktivite sergileyebilmesi için bakteri hücreleriyle temas etmeleri gerekmektedir. Önerilen temas biçimleri, elektrostatik çekim (Li ve diğerleri, 2015), van der Waals kuvvetleri (Armentano ve diğerleri, 2014), reseptör-ligand (Luan ve diğerleri, 2016) ve hidrofobik etkileşimlerdir (Luan ve diğerleri, 2016). Bu etkileşimlerden sonra nanoparçacıklar bakteri hücre zarına bağlanarak bozabilir. Daha sonra NP'ler hücre içine nüfuz ederek bakterinin yaşamını sürdürebilmesi için önemli bileşenlerin (örneğin; protein, DNA gibi) denatürasyonuna neden olarak bakterinin ölümüne yol açabilir.

2.2.1 Nanoparçacıkların antibakteriyel mekanizmaları

NP'lerin antibakteriyel aktivitesinin mekanizması tam olarak anlaşılmamış olsa da, önerilen iki mekanizma vardır; 1) ROS üretimi ile oksidatif stres, 2) metal iyonların salınımıdır (Besinis ve diğerleri, 2014). Şekil 2.2'de nanoparçacıkların antibakteriyel aktivite mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Nanoparçacıkların antibakteriyel aktivite mekanizmaları(Dizaj ve diğerleri, 2014).

ROS üretimi ile oksidatif stres:

Reaktif oksijen türleri (ROS), oksijenin katıldığı bazı metabolik süreçlerde üretilen reaktif ara maddelere verilen genel bir terimdir. Nanoparçacıklar, oksijen moleküllerini indirgeyerek farklı ROS türleri üretmektedir. Dört ROS türü mevcuttur; bunlar süperoksit radikali ($O_2^{\cdot-}$), hidroksil radikali ($\cdot OH$), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve singlet oksijendir (1O_2). Nanoparçacıklar birçok mekanizmayla ROS üretebilir. Fakat ROS üretiminden sorumlu olan mekanizmalar arasında fotokatalitik mekanizması öne çıkmaktadır. Oksit malzemelere kendi bant aralığından büyük veya eşit bir ışık enerjisi gönderildiğinde malzemenin değerlik bandından bir elektron kopmakta ve iletim bandına geçmektedir. Değerlik bandından koparılan elektron yerine yükü pozitif olarak kabul edilen bir boşluk yer almaktadır. Değerlik bandındaki pozitif yüklü boşluklar oksitleyici, iletim bandındaki elektronlar ise indirgeyici ajan olarak hareket etmektedir. Elektronlar yarıiletkenin yüzeyinde adsorbe edilen O_2 ile reaksiyona girerek $O_2^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot}$ ve H_2O_2 üretirken değerlik bandındaki boşluklar H_2O ile reaksiyona girerek $OH^{\cdot}$ radikallerinin üretimine yol açmaktadır.

ROS, DNA'nın bozulmasına, çoklu doymamış yağ asitlerinin ve amino asitlerin oksidasyonu ile hücreye zarar verir. Fotokatalitik aktivitenin sonucunda oluşan

negatif yüklü süperoksit ve hidroksil radikalleri hücre yüzeyinde tutulabilmesine karşın bakteri hücresi içine nüfuz edememekte fakat H_2O_2 hücre zarından geçebilmektedir (Padmavathy ve Vijayaraghavan, 2008). Yapılan bazı araştırmalar, serbest radikallerin hücre membran hasarını indükleyebildiğini ve lipid peroksidasyonuna yol açarak bakterinin hem hücre zarını bozduğunu hem de büyümesini inhibe ettiğini (Kim ve diğerleri, 2007; Madl ve diğerleri, 2014; Jahnke ve diğerleri, 2016) bildirmiştir. Serbest radikaller hücre membranlarındaki çoklu doymamış yağ asitlerine saldırarak bir hidrojen atomunu metilen gruptan koparır. Yağ asitinde bulunan çift bağ, kendisine bitişik karbon ile hidrojen arasındaki bağı zayıflatır dolayısıyla (C-H) hidrojenin koparılması kolaylaşır (Gutteridge, 1995). Hidrojen atomunu kaybeden yağ asiti yeniden düzenlenerek konjuge dien yapısı meydana gelir. Daha sonra konjuge dien yapı oksijenle birleşir ve lipit peroksil radikallerini ($LOO\bullet$) oluşturur. Peroksil radikalleri diğer yağ asitlerinden hidrojen kopararak zincirleme peroksidasyon reaksiyonlarını başlatır (Girotti, 1998). Lipit peroksidasyon reaksiyonları sonucunda lipit peroksitleri (Lipit peroksit, siklik peroksit ve siklik endoperoksit) oluşturulur. Lipit peroksitleri, Malondialdehit (MDA), 4-Hidroksinonenal (HNE) ve hegzanal aldehitlere dönüşür (Kanner ve diğerleri, 1987; Esterbauer ve diğerleri, 1991). Daha sonra peroksil radikalleri birbirleri ile çapraz kovalent bağlanarak membran yapısını bozar. Peroksidasyon membran akışkanlığının değişmesine, membran potansiyelinin azalmasına, membranların H^+ ve diğer iyonlara karşı geçirgenliğinin artmasına neden olur. Böylece membranların bütünlüğünün bozulmasına ve iç organellerinin sitoplazmaya salınmasına yol açarak hücre ölümüne sebep olur (Catalá, 2006). Huang ve diğerleri (2000), TiO_2 fotokatalizini kullanarak hücre zarındaki oksidatif hasarı araştırmışlardır. Çalışmanın sonucu, hücre zarının fotokatalitik oksidatif hasarının, hücre içi bileşenlerin serbest bırakılmasına ve sonunda hücre ölümüne yol açtığını ileri sürmüştür.

Aynı zamanda ROS proteinlere de saldırabilir ve bakteriyel hücrelerin yaşam faaliyet süreçlerini sürdürmek için gerekli olan belirli periplazmik enzimlerin aktivitesini inhibe edebilir (Padmavathy ve Vijayaraghavan, 2011). Ek olarak ROS, amino asit metabolizması, karbonhidrat metabolizması, enerji metabolizması ve nükleotid metabolizması dahil proteinlerle ilgili birçok kritik hücresel metabolik süreçinde önemli ölçüde azalmasına neden olur (Leung ve diğerleri, 2014). Ayrıca ROS,

bakteriyel hücre membranında açık bir şekilde görünen bir hasar olmadan hücresel DNA'ya zarar verdiği rapor edilmiştir (Choi ve Hu, 2008). Li ve diğerleri (2012), hidroksil radikalının ($\cdot\text{OH}$), karbonhidratlar, nükleik asitler, lipidler, proteinler, DNA ve amino asitler dahil olmak üzere hemen hemen tüm organik biyomolekül türlerine zarar verebilen güçlü ve seçici olmayan bir oksidan olduğunu bildirmiştir.

Metal iyonların salınımı

Metal iyonları, merkapto ($-\text{SH}$), amino ($-\text{NH}$) ve karboksil ($-\text{COOH}$) gibi fonksiyonel protein ve nükleik asit grupları ile doğrudan etkileşime girerek enzim aktivitesine zarar verir, hücre yapısını değiştirir, normal fizyolojik süreçleri etkiler ve nihayetinde mikroorganizmayı inhibe eder (Morones ve diğerleri, 2005). Membran proteinleri ve metal iyonunun tüm etkileşimleri, lipopolisakkaritlerin bozulması ve proteinlerin denatürasyonu yoluyla membranın geçirgenliğinde önemli bir değişikliğe yol açmaktadır (Sondi ve diğerleri, 2004). Hücre zarlarındaki lipidlerin zarar görmesi, hücre içi organellerin salınmasına ve bakterinin yok olmasına neden olur. Ayrıca metal iyonları, sitoplazma ve ribozomlarda bulunan çeşitli proteinleri inhibe edebilir ve replikasyon ve translasyon süreçlerini önleyerek nükleik asitlerle etkileşime girebilir (Stanić ve Tanasković, 2020). Aynı zamanda metal iyonları, amino asitlerin yan zincirlerinin oksidasyonunu katalize ederek proteinlere bağlı karbonillere neden olur. Proteinlerin bu karboksilasyonu, enzimler söz konusu olduğunda katalitik aktivite kaybına yol açarak proteinlerin bozulmasını tetikler (Vega-Jiménez ve diğerleri, 2019). Proteinler ve enzimler bakterinin yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi için hayati bir önem taşır. Bu nedenle proteinlerin ve enzimlerin zarar görmesi bakterinin ölümüne yol açar. Naika ve diğerleri (2015), CuO NP'lerinin *Klebsiella aerogenes*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas desmolyticum* bakterilere karşı antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir. Bu çalışmada, salınan bakır iyonlarının DNA molekülleri içerisine girerek nükleik asit iplikçikleri ile çapraz bağlar kurabileceği ve böylece sarmal yapının bozulmasına yol açabileceği öne sürülmüştür. Başka bir çalışmada ise Li ve diğerleri (2012), ZnO-NP'lerinden salınan Zn^{+2} iyonları, bakteri zarının geçirgenliği üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu ve ayrıca çeşitli biyomolekülleri, özellikle enzimleri inaktive ettiğini ve hücre ölümüne yol açtığını bildirmişlerdir.

2.2.2 Antibakteriyel mekanizmaları etkileyen diğer etkenler

Nanoparçacıkların antibakteriyel aktivitesi, nanoparçacıkların boyutu, şekli ve zeta potansiyeli gibi özelliklerinden etkilenmektedir. Malzemelerin boyutları nano ölçeğe yaklaştıkça özellikleri değişmektedir. Hacimsel yapılar, boyutlarına bakılmaksızın nispeten sabit fiziksel özelliklere sahiptir, ancak nano yapılarıdaki durum genellikle böyle değildir. Malzemenin boyutu küçüldükçe, yüzeydeki atomların yüzdesi, hacimsel malzeme atomlarının toplam sayısına göre artar. Bu, nanoparçacıkların beklenmedik özellikler sergilemesine yol açabilir (Rai ve Bai, 2011). Nano ölçekte malzemelerin yüzey-hacim oranları büyür ve elektronik enerji durumları farklı hale gelir. Genel olarak, inorganik ve organik malzemelerin boyutları nano ölçeğe doğru azaldıkça, optik ve elektronik özellikleri atomik/moleküler seviyelerde büyük ölçüde hacimsel yapılardan farklılık gösterir, bu da nanomalzemelere benzersiz elektronik, optik, manyetik ve mekanik özellikler kazandırır (Rai ve Bai, 2011).

Tipik olarak, daha küçük NP'ler daha yüksek antibakteriyel aktiviteye sahiptir (Simon-Deckers ve diğerleri, 2009; Cui ve diğerleri, 2013; Pérez-Díaz ve diğerleri, 2015). Küçük NP'lerin büyük NP'lerden daha toksik olma eğiliminde olduğu gerçeği, daha büyük NP'lere kıyasla küçük NP'lerin göreceli olarak daha büyük yüzey alanı / hacim oranıyla açıklanabilir. Bu da, ROS üretimini büyük ölçüde artırabilir. Aynı zamanda küçük nanoparçacıkların bakterinin hücre zarında porlar oluşturarak hücreye nüfuz edebilmesi daha kolaydır. Sonuç olarak DNA, proteinler ve lipidler dahil olmak üzere temel biyomoleküllere zarar verebilir ve inaktive edebilir (Karakoti ve diğerleri, 2006). Dolayısıyla bakterinin inhibe edilmesine yol açar.

Ayrıca NP'lerde bulunan köşelerin, kenarların veya kusurların varlığı ile toksisitenin artması arasında bir bağlantı vardır, çünkü potansiyel olarak (i) artan yüzey alanı, bileşiklerin adsorpsiyonuna ve bağlanmasına yardımcı olur veya (ii) yüzey kusurlarındaki artış, ROS üretimi üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olan yüzey alanı/hacim oranını da artırır (Stoimenov ve diğerleri, 2002; Pelletier ve diğerleri, 2010). Al-Hada ve diğerleri (2018), kalsinasyon sıcaklığının, SnO₂ NP'lerinin üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça parçacık boyutunun arttığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen farklı boyutlara sahip SnO₂ NP'lerinin *Escherichia coli* ve *Bacillus subtilis* üzerindeki antibakteriyel aktiviteleri incelemişlerdir. Daha küçük boyuta sahip SnO₂ nanoparçacıklarının daha

yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Bunun ana nedeni nanoparçacıkların boyutu küçüldükçe yüzey alanının artmasıdır. Böylece daha fazla ışığı absorbe ederek daha fazla ROS üretimine yol açar. Dolayısıyla antibakteriyel aktivitede bir artışa neden olur. Diğer bir çalışmada Applerot ve diğerleri (2012), CuO NP'lerinin *E. coli* ve *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel aktivitesini araştırmışlardır. Bu çalışmada verilen SEM görüntülerinde CuO NP'lerinin her iki bakterinin yüzeyinde biriktiği açık bir şekilde görülmektedir. Aynı zamanda elde ettikleri TEM görüntülerinden CuO NP'lerinin bakterinin hücre zarına zarar vererek bakterinin içine girdiği gösterilmiştir. Aynı çalışmanın sonuçlarına göre daha küçük boyuta sahip nanoparçacıklar daha fazla ROS üretmiş ve her iki bakteride de hücre içi ATP miktarını azaltmışlardır. Çalışmada üretilen ROS'ların, ATP oksidasyonunu teşvik ederek her iki bakteriyi inhibe ettiği öne sürülmüştür.

Nanoparçacıkların antibakteriyel aktivitesini etkileyebilen bir başka faktör nanoparçacıkların şeklidir. Ancak etki yöntemi tamamen açıklanmış değildir. Nanoparçacıklar, sentez yöntemi ile kontrol edilebilen birçok şekil alabilir. Örneğin, çubuk, küresel, nanotüpler, kesik üçgen, nanorodlar, nanoteller, nanoringler ve nanokübik vb. (Hoseinzadeh ve diğerleri, 2017). Farklı şekillere sahip NP'ler, periplazmik enzimlerle etkileşime girerek bakteri hücresinde hasarlara neden olabilir (Cha ve diğerleri, 2015). Başka bir çalışmada, küresel ZnO nanoparçacıkları çubuk şeklindeki ZnO NP'lerinden daha iyi antibakteriyel aktivitesi gösterdiği bildirilmiştir (Nair ve diğerleri, 2009). Kim ve diğerleri (2011) küp şeklindeki gümüş oksit küçük boşluklu küp, büyük boşluklu küp ve oktapod şeklindeki gümüş oksitten daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Laha ve diğerleri (2014), küresel ve levha şeklindeki CuO NP'lerinin *B. subtilis*, *M. luteous*, *E. coli* ve *P. vulgaris* üzerindeki antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri SEM görüntülerinde küresel şekle sahip CuO nanoparçacıklarının *E. coli* hücre zarında daha büyük bir hasara yol açarken levha şeklindeki nanoparçacıkların ise *B. subtilis* hücre zarında daha büyük bir hasara sebebiyet verdiği açıkça görülmektedir.

Antibakteriyel aktivitede rol oynayan bir diğer önemli faktör ise NP'lerinin zeta potansiyelidir. Bir nanoparçacığın zeta potansiyeli, nanoparçacıkların yüzey yük özelliğini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Gram pozitif ve gram negatif bakteriler negatif yüke sahiptir. Dolayısıyla bakteri hücre duvarının negatif yükü elektrostatik olarak pozitif yüklü NP'leri çekmektedir. Birçok çalışmada

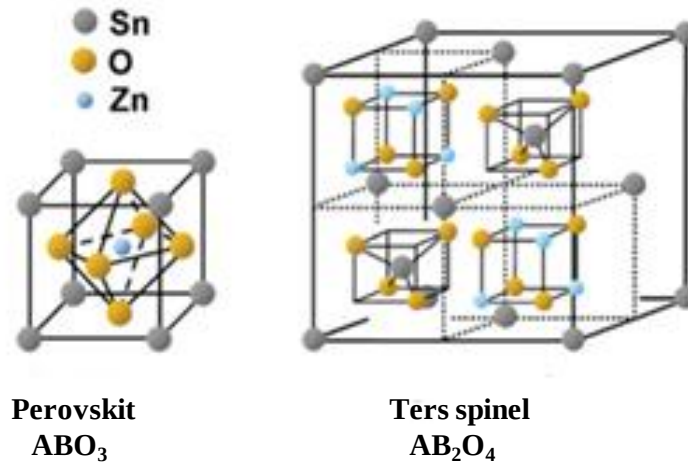
NP'lerin pozitif yükünün toksisiteyi artırdığı bildirilmiştir (Pan ve diğerleri, 2013; Ivask ve diğerleri, 2014). Zhang ve arkadaşlarının yürüttükleri çalışmada pH 7'de sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının yaklaşık +24 mV'luk bir zeta potansiyeline sahip olduğu ve lipopolisakkaritin polisakkarit yapısı nedeniyle *Escherichia coli* yüzeyinin pH 7'de negatif yüklü olduğu da bildirilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada ZnO nanoparçacıklarının antibakteriyel aktivitesinin ZnO ile *Escherichia coli* yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanabileceği bildirilmiştir (Zhang ve diğerleri, 2008).

2.3 Çinko Stanat Nanoparçacıkları

Son yıllarda, boya içeren atık suların arıtımı için araştırmalar heterojen fotokatalizlere yönelmiştir. Yarı iletken malzemeler kullanılarak boyaların fotokatalitik bozunması üzerine birçok çalışma rapor edilmiştir. Yarı iletken bir katalizör kendi enerji bant aralığına eşit veya büyük bir enerjiye sahip bir fotonla uyarıldığında, elektronları değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) uyararak yüksek enerjili elektron-boşluk çiftlerini üretebilir. Oluşan elektron-boşluk çiftleri, yüksek kimyasal aktiviteye sahip OH⁻ serbest radikallerini üretmek için su ve çözünen oksijen ile reaksiyona girebilirler. Böylece boya molekülleri, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu ile fotodegradasyona uğramaktadır (Firooz ve diğerleri, 2010; Junpoy ve diğerleri, 2013; Zhang ve diğerleri, 2014). TiO₂ benzersiz elektronik özellikleri, foto-stabilitesi, kimyasal stabilitesi, uygun maliyeti ve toksik olmaması nedeniyle en umut verici fotokatalizörler arasında yer almaktadır (Lan ve diğerleri, 2013). Ancak TiO₂'in geniş bant aralığından dolayı (3.2 eV), güneş enerjisini teşkil eden ve insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olan UV bölgesinde üstün fotokatalitik aktivite gösterebilmektedir. Bu nedenle, güneş enerjisini daha verimli kullanmak için TiO₂ bazlı olmayan fotokatalizörler geliştirmeye yönelik önemli çabalar sarf edilmiştir.

Son zamanlarda Zn₂SnO₄ (Yan ve diğerleri, 2015), Mn₂SnO₄ (Liang ve diğerleri, 2016), Co₂SnO₄ (An ve diğerleri, 2015), Ce(MoO₄)₂ (Sobhani-Nasab ve diğerleri, 2016), CaMoO₄ (Hosseinpour-Mashkani ve diğerleri, 2016), CoTiO₃ (Sobhani-Nasab ve diğerleri, 2015) ve NiTiO₃ (Sobhani-Nasab ve diğerleri, 2015) gibi üçlü oksit malzemeler, çok işlevli özellikleri nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Bu yapılar arasında çinko stanat (Zn₂SnO₄), yüksek elektron

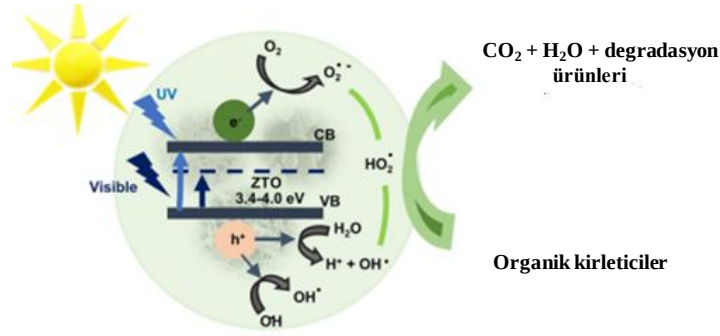
hareketliliği, yüksek elektrik iletkenliği ve çekici opto-elektronik özellikleri nedeniyle önemli bir üçlü yarı iletken oksit malzeme olarak kabul edilir (Sun ve Liang, 2017). Çinko stanat metastanat (ZnSnO_3) ve çinko ortostanat (Zn_2SnO_4) olmak üzere iki fazda bulunmaktadır. Metastannat yüzey merkezli perovskit yapıda iken ortostanat ters bir spinel yapıya (AB_2O_4) sahiptir. Pozitif oluşum entalpileri nedeniyle, katı hal reaksiyonları yoluyla ZnSnO_3 'ün düşük sıcaklıkta sentezi enerji açısından elverişsizdir ve tipik olarak 700°C 'nin altında karışık faz oksitleri oluşturur (Gou ve diğerleri, 2011). Perovskite ZnSnO_3 kristallerinde, her bir Zn ve Sn oktahedronları, başka bir Zn ve Sn oktahedron yapısı ile köşeleri paylaşır ve katı hal reaksiyonları yoluyla kristalizasyon sırasında, metastabil formundan termodinamik olarak kararlı çinko ortostanat fazına dönüşür. Tipik olarak 500°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana geldiği rapor edilmiştir (Baruah ve Dutta, 2011; Wu ve diğerleri, 2012). Zn_2SnO_4 'ün ters spinel yapısı, dört oksijen (O) atomu ile ZnO_4 'ün tetrahedralinde merkezlenmiş bir Zn atomundan oluşurken kafeste altı O atomu ile oktahedral ZnO_6 veya SnO_6 'nın merkezinde eşit sayıda Zn ve Sn atomu bulunur (Shen ve diğerleri, 2009). Yüzey merkezli perovskit metastannat ve ters spinel ortostannat kristal yapıları Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Yüzey merkezli perovskite metastannat ve ters spinel ortostannate kristal yapıları (Bora ve diğerleri, 2015).

Çinko Stanat veya Çinko Kalay Oksit (Zn_2SnO_4), ters spinel yapıya sahip ve ZnO ve SnO_2 'ye benzer n-tipi bir yarı iletkenidir (Fakhrzad ve diğerleri, 2019). ZnO

nanoparçacıklarının yaygın bir şekilde katalizör olarak kullanılmasına rağmen yüzey alanının azaltılmasına neden olan çözelti içinde kolayca aglomeralar oluşturmaları, foto-indüklenmiş yük taşıyıcıların hızlı rekombinasyonu, düşük stabilite ve geniş bant aralığı gibi dezavantajlarından dolayı fotokatalitik aktivitesi sınırlıdır (Ong ve diğerleri, 2018; Goktas ve Goktas, 2021). Benzer şekilde SnO_2 nanoparçacıkları, düşük kuantum verimliliği, düşük güneş enerjisi dönüşüm verimliliği ve foto-uyarılmış yüklerin yüksek rekombinasyon oranı gibi dezavantajlara sahiptir (Ali Baig ve diğerleri, 2020). Bu nedenle Zn_2SnO_4 , SnO_2 ve ZnO 'dan daha iyi özellikler gösterebilir. Kübik yapıya sahip Zn_2SnO_4 , kimyasal sensörlerde ve opto elektronik cihazlarda kullanımını mümkün kılan 3,3 ile 3,6 eV arasında bir bant boşluğuna sahiptir (Paraguay ve diğerleri, 2000). Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının şeffaf iletkenler, gaz sensörleri, ferroelektrikler, fotokatalistler, lityum iyon piller, boyaya duyarlı güneş pilleri ve biyolojik ve çevresel algılama cihazları gibi birçok kullanım alanı mevcuttur (Gnanamoorthy ve diğerleri, 2020). Çinko stanat katı hal reaksiyonu (Hashemi ve diğerler, 1990), mekanokimyasal yöntem (Nikolić ve diğerleri 2001; Wang ve diğerleri, 2007), termal buharlaştırma (Su ve diğerleri, 2007), kimyasal buhar depolama yöntemi (Hu ve diğerleri, 2009), sol-jel yöntemi (Fu ve diğerleri, 2002), ve hidrotermal yöntemi (Lou ve diğerleri, 2006) gibi farklı yöntemlerle elde edilmiştir. Ancak bu yöntemler arasında hidrotermal yöntemi reaksiyon sıcaklığı, süresi ve çözücü tipi gibi parametrelerin ayarlanması ile nihai ürünün boyutu, şekli ve kristalitesi kontrol edilmesini sağladığı için elde edilmesi zor olan yüksek kristalli ve saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının sentezlenmesinde öne çıkmaktadır. Aynı zamanda Zn_2SnO_4 'ün yüksek elektron hareketliliği, yüksek elektrik iletkenliği ve kararlılığı nedeniyle umut verici bir fotokatalizör olarak kabul edilmektedir. Birçok çalışmada Zn_2SnO_4 'ün yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Zn_2SnO_4 'ün fotokatalitik aktivitesinin mekanizması Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Kısaca, elektron-boşluk çiftleri, bant aralığının üzerinde, yani UV bölgesinde radyasyon enerjisiyle uyarılarak oluşturulabilir. Elektronlar daha sonra yarı iletken yüzeyinde adsorbe edilen O_2 ile reaksiyona girerek reaktif oksijen türlerini (ROS) üretir. Ek olarak, boşluklar H_2O ile reaksiyona girerek reaktif $\text{OH}^\cdot$ radikallerini oluşturur. Bu işlem daha sonra boya moleküllerinin bozunumunu destekleyebilir (Huang ve diğerleri, 2015; Akir ve diğerleri, 2016).



Şekil 2.4 : Zn_2SnO_4 nanomalzemelerinin fotokatalitik aktivitesinde yer alan reaksiyon mekanizmasının şeması (Rovisco ve diğerleri, 2021).

Jain ve diğerleri (2020), görünür ışık altında fotokatalitik boya bozunmasını, sırasıyla Rhodamin B (RhB) ve Metil Oranj (MO) boya için incelemiştir. Zn_2SnO_4 , katyonik RhB ve anyonik MO boya için sırasıyla 60 dakikada % 98 ve 75 dakikada % 82 oranında bozmuştur. Aynı zamanda beşinci döngüden sonra bile, RhB için % 92 ve MO için % 88 yüksek verimlilik gözlemlenmiştir. Bu da bu parçacıkların yüksek yeniden kullanılabilirliğini göstermektedir (Jain ve diğerleri, 2020). Başka bir çalışma ise Rovisco ve arkadaşları, hem UV hem de görünür ışık altında MB ve RhB'nin fotodegradasyonu için ZnSnO_3 nanotelleri, Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları ve Zn_2SnO_4 polihedronları olmak üzere üç farklı çinko stanat nanoyapısını incelemiştir (Rovisco ve diğerleri, 2021). İlk kez fotokatalitik ajan olarak rapor edilen toz formundaki ZnSnO_3 nanotelleri, özellikle UV ışığı altında, her iki boyayı da sadece 90 dakikada bozmuştur ve Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları ve polihedronlardan daha iyi bir fotokatalitik aktivite göstermiştir. Görünür ışık altında ise, RhB'nin 12 saatte yaklaşık % 40 oranında bozunduğu rapor edilmiştir (Rovisco ve diğerleri, 2021). Diğer bir çalışmada da Ayesha ve diğerleri (2020), 1 saat boyunca UV ışık ışıması altında Zn_2SnO_4 nanoparçacık ince filmleri kullanılarak MO ve MB fotokatalitik bozunmasını değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada Zn_2SnO_4 'ün 300 W/m^2 'lik bir doğal güneş ışığı altında potansiyel bir fotokatalizör olarak davrandığı bildirilmiştir. Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının varlığında MO boyası yaklaşık % 73 oranında bozunurken MB boyası 60 dakika içinde yaklaşık % 62 oranında bozunmuştur (Ayesha ve diğerleri, 2020).

Saf Zn_2SnO_4 'ün zayıf adsorpsiyonu ve fotojenere yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonu nedeniyle fotokatalitik aktivitesi sınırlanmaktadır. Bu nedenle Zn_2SnO_4 'ün fotokatalitik aktivitesini artırmak için katkılama veya kompozitler

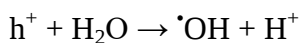
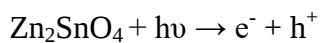
oluşturma gibi modifikasyonlar yapılmaktadır. Keles ve diğerkleri (2020), çinko stanat (Zn_2SnO_4 , ZTO): kalay oksit (SnO_2) nanokompozit fotokatalizörünü kullanarak RhB boya moleküllerinin UV ışığı altında fotodegradasyonunu değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{:SnO}_2$ nanokompozitlerinin Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarından daha fazla yüzey kusuruna sahip olduğu rapor edilmiştir. RhB boya moleküllerinin bozunma oranı, $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{:SnO}_2$ nanokompozitlerinin varlığında ilk 60 dakika sonra % 62 ve 240 dakika sonra % 94,5'e kadar ulaştığı bildirilmiştir. Başka bir çalışmada da Jia ve diğerkleri (2016), $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{C}$ nanokompozitlerinin RhB boya moleküllerinin fotodegradasyonunu incelemişlerdir. Zn_2SnO_4 ve karbonun iki bileşeni arasındaki sinerjistik etki, daha kolay fotojenere elektron transferi ve fotojenere elektron-boşluk çiftlerinin daha verimli ayrılması ile sonuçlanmıştır. Saf Zn_2SnO_4 ile karşılaştırıldığında, sentezlenen $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{C}$ nanokompozitlerinin, sinerjistik etkinin nedeniyle görünür ışık altında RhB'nin bozunmasında % 91'e kadar ulaşan yüksek fotokatalitik aktivite sergilediği bildirilmiştir.

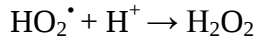
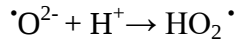
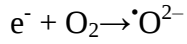
Son zamanlarda, yarı iletken-fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesinin katkılama ile artırılabilceği bildirilmiştir. Katkılama yapılarak elektron boşluk çiftlerinin üretimi artırılır. Böylece daha fazla reaktif oksijen türleri üretimine yol açar. Aynı zamanda yarı iletkenin enerji bant aralığını daraltarak görünür bölgeye kaydırır. (Lakshmi ve diğerkleri, 2019). Dolayısıyla yarı iletkeni aktive etmek için UV'ye gerek kalmaz. Bunun dışında dopantların elektron ve boşluk çiftleri için bir tuzak gibi davranabilme yeteneklerinden dolayı yük taşıyıcı rekombinasyonunu geciktirir. Ayrıca nanoparçacıkların yük taşıma özelliği katkılama ile artar (Choi ve diğerkleri, 2002). Hu ve diğerkleri (2017), tarafından yapılan bir çalışmada Co katkılı Zn_2SnO_4 fotokatalistin RhB'nin fotobozunumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu alışmada Co katkılama oranının artmasıyla numunelerin absorpsiyon kenarının kademeli olarak görünür ışık bölgesine doğru kaydığı bildirilmiştir. Ayrıca Co-katkılı Zn_2SnO_4 'ün PL yoğunluğu saf Zn_2SnO_4 'e göre önemli ölçüde azalmıştır; bu, fotojenere elektronların ve boşlukların rekombinasyonunun güçlü bir şekilde bastırıldığını gösterir. Yapılan fotokatalitik deneylerin sonucunda 120 dakikada RhB'nin maksimum bozunma oranının % 93 olduğu gösterilmiştir. Başka bir çalışmada Xue ve diğerkleri (2020) tarafından nadir toprak elementi (Yb) ile katkılı Zn_2SnO_4 kullanılarak MB boyasının fotodegradasyonu değerlendirilmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre saf Zn_2SnO_4 kullanıldığında MB'nin bozunma oranı, 2 saatlik

görünür ışık altında yaklaşık % 30'dur. Ancak Yb katkı miktarı %4 mol'e yükseldiğinde, bozunma oranı % 97,18'e kadar yükselmiştir. Yb katkılı Zn_2SnO_4 'ün kafesinde oluşan oksijen boşlukları, fotojenere edilmiş elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranını da azaltmıştır. Bu nedenle katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesi artmıştır. Diğer bir çalışmada Guo ve diğerleri (2019), saf ZnSnO_3 ve S katkılı ZnSnO_3 nanoparçacıklarının rhodamin B boyasının bozunması üzerinde etkisini araştırmışlardır. Katkılama ile birlikte nanoparçacıkların bant aralığı 3,7 eV'tan 2,4 eV'a kadar düştüğü bildirilmiştir. Bant aralığındaki bu düşüş nanoparçacıkların görünür ışık altında fotokatalitik aktivite göstermesine neden olmuştur. S katkılı ZnSnO_3 nanoparçacıkların görünür ışık altında RhB boyasının % 90 oranında parçalarken saf ZnSnO_3 nanoparçacıkları neredeyse her hangi bir fotokatalitik aktivite göstermemiştir. Aynı zamanda katkılama ile birlikte yüzey alanı $6,53 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $80,63 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar artırılmıştır. Yüzey alanındaki artışa bağlı olarak RhB boya molekülünün nanoparçacık yüzeyine tutunma miktarının artmasından dolayı fotokatalitik aktivitenin iyileştiği rapor edilmiştir.

Bakterilerde meydana gelen antibiyotik dirençliği, antibiyotiklerin etkinliğini azaltmaktadır. Bu nedenle yeni antibakteriyel ajanları geliştirmek bir zorunluluk haline gelmiştir. Günümüzde antibakteriyel özellik gösteren nanoparçacıklar, araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Nanoparçacıkların arasında oksit bazlı yarıiletken fotokatalistler antibakteriyel ajan olarak en umut verici malzemelerdir. TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CuO , Zn_2SnO_4 ve MgO gibi çeşitli oksit bazlı yarı iletken fotokatalist nanoparçacıklar antibakteriyel ajanı olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda araştırılan Zn_2SnO_4 'ün önemli özelliklerinden biri antibakteriyel aktivitesidir (Joseph ve diğerleri, 2019), ancak bu malzemenin antibakteriyel potansiyeli ile ilgili çalışmalar hala başlangıç aşamasındadır.

Zn_2SnO_4 NP'lerinin antibakteriyel aktivitesi temel olarak (a) sülfür, oksijen veya nitrojen içeren moleküllerde elektron verici gruplara bağlanan $\text{Zn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ iyonlarının salınımı, (b) reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunun katalizi yoluyla oksidatif stres gibi mekanizmalara dayanmaktadır. Zn_2SnO_4 durumunda ROS'lar aşağıdaki mekanizmalar ile üretilebilir (Pandimurugan ve Sankaranarayanan, 2021).





Pandimurugan ve Sankaranarayanan, ZnO, SnO₂ and Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının *S. aureus*, *K. pneumoniae*, *E. coli* ve *S. dysenteriae* bakteri suşlarına karşı antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Bu çalışmada Zn₂SnO₄ NP'lerinin, ZnO ve SnO₂ NP'lerinden daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Elde ettikleri PL ve EPR sonuçları, Zn₂SnO₄ NP'lerindeki oksijen boşluğu miktarının ZnO, SnO₂ NP'lerdekinden daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu durum Zn₂SnO₄ NP'lerinde daha fazla ROS üretimine yol açmıştır. Aynı zamanda bu çalışmada önerilen diğer mekanizma ise Zn⁺² ve Sn⁺⁴ iyonlarının salınımıdır. Pozitif yüklü bu iyonlar negatif yüklü hücre zarına bağlanarak hücrenin içine girer. Böylece bakteri sentetaz aktivitesini inhibe eder ve bakterinin çoğalmasını engeller (Pandimurugan ve Sankaranarayanan, 2021). Başka bir çalışmada ise Jeronsia ve arkadaşları tarafından ZnSnO₄'ün *S. aureus*, *B. subtilis*, *K. pneumonia* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite sergilediği bildirilmiştir. Yazarlar Zn₂SnO₄ NP'lerinin elektrostatik olarak hücre zarına bağlanarak hücre zarının geçirgenliğinin arttırıldığını bildirmişlerdir (Jeronsia ve diğerleri, 2016). Bir başka çalışmada Dinesh ve arkadaşları 20, 40, 60 and 80 mg/mL olmak üzere dört farklı konsantrasyonda hazırlanan Zn₂SnO₄ NP'lerinin *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitesini değerlendirmişlerdir. Yazarlar Zn₂SnO₄ NP'lerinin konsantrasyonu arttıkça antibakteriyel aktivitenin de arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca elektrostatik etkileşimle hücre zarına bağlanan nanoparçacıklar hücre ölümüne yol açan geçirgenliği artırdığını ileri sürmüşlerdir (Dinesh ve diğerleri, 2016).

Bu tez çalışmasında Zn₂SnO₄, molce % 0,1, % 0,2, % 0,3 ve % 0,4'lük baryum katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıkları hidrotermal yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen saf Zn₂SnO₄ ve katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. Aynı zamanda sentezlenen nanoparçacıkların hastane içi enfeksiyonlar oluşturabilen *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakteri suşlarına karşı ilk defa incelenmiştir.

3. MATERİYAL METOT

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

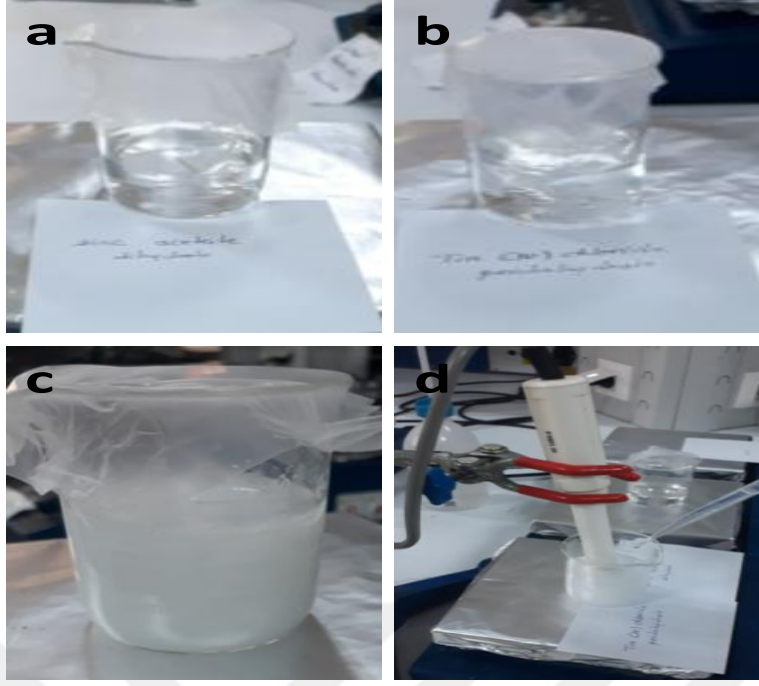
Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallara ait bilgiler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Deneyler esnasında kullanılan kimyasalların bilgileri.

Kimyasalın Adı	Kimyasal Formülü	Markası
Çinko asetat dihidrat	$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	Merck
Kalay (IV) klorür pentahidrat	$Cl_4Sn.5H_2O$	Acros Organics
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma-Aldrich
Baryum nitrat	$Ba(NO_3)_2$	Merck
Rhodamin B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Sigma
LB broth (Miller)	-	Merck
Agar	$(C_{12}H_{18}O_9)_n$	Sigma-Aldrich
Sodyum klorür	NaCl	Sigma-Aldrich

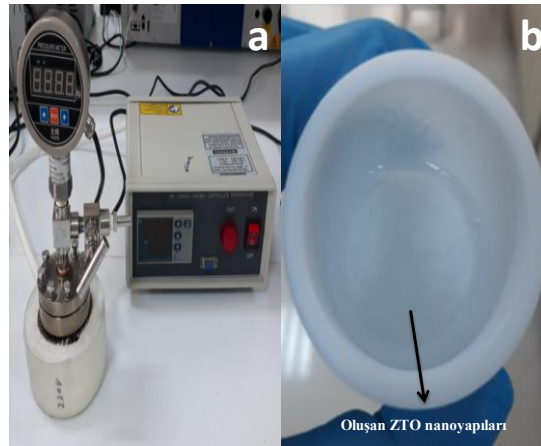
3.2 Saf Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Sentezi

Bu tez çalışmasında Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları hidrotermal yöntemi ile sentezlenmiştir (Baylan ve diğerleri, 2019). İlk olarak Zn:Sn:OH’ın mol oranı 2:1:9 olacak şekilde hesaplanmıştır. Hesaplanan orana göre çinko asetat dihidrat ve kalay (IV) klorür pentahidrat çözeltileri hazırlanmıştır (Şekil 3.1a ve 3.1b). Sonrasında kalay (IV) klorür pentahidrat çözeltisi, çinko asetat dihidrat çözeltisine ilave edilmiş beyaz homojen bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.1c). Çözeltinin pH değeri 9’a ayarlamak için daha öncesinden hazırlanmış NaOH çözeltisi kullanılmıştır. pH ayarlaması yapıldıktan sonra elde edilen yoğun beyaz çözeltisi (Şekil 3.1d) 50’lik hidrotermal ünitesine aktarılmış ve 180 °C 24 saat otoklavlamıştır.



Şekil 3.1 : a) çinko asetat dihidrat çözeltisi, b) kalay (IV) klorür pentahidrat çözeltisi, c) kalay (IV) klorür pentahidrat çözeltisi ve çinko asetat dihidrat çözeltisinin karışımı ve d) karışımın pH değerinin NaOH ile ayarlanması.

Reaksiyon bittikten sonra hidrotermal ünitesinin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir (Şekil 3.2a). Sonrasında teflon kabında çöken nanoparçacıklar (Şekil 3.2b) santrifüj ile ayrılmıştır. Daha sonra 3 kere ddH₂O ile yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra 100 °C’de 6 saat boyunca etüvde kurutma işlemi yapılmıştır. Elde edilen nanoparçacıkların görüntüsü, Şekil 3.2 (b)’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : a) hidrotermal ünitesi ve b) hidrotermal işleminden sonra teflon kabında çöken ZTO nanoparçacıkları.

3.3 Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Sentezi

Bu tez çalışmasında molce % 0,1, % 0,2, % 0,3 ve % 0,4'lük baryum katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Bunun için saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan yöntem kullanılmıştır. Ancak çinko asetat dihidrat çözeltine hesaplanan miktarlarda baryum nitrat ilave edilmiştir. Hidrotermal işleminden sonra yıkama ve kurutma işlemi yapılmıştır. Sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları, ZTO, $\text{Ba}_{0,1}\text{@ZTO}$, $\text{Ba}_{0,2}\text{@ZTO}$, $\text{Ba}_{0,3}\text{@ZTO}$ ve $\text{Ba}_{0,4}\text{@ZTO}$ olarak kodlanmıştır.

3.4 Sentezlenen Saf ve Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu

Sentezlenen saf Zn_2SnO_4 ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının kristal yapı tayini X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ile gerçekleştirmiştir. Aynı zamanda malzemede bulunan tek, çift ve üçlü bağlar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Malzemenin optik özellikleri Fotoluminesans (PL) ve UV-VIS spektrofotometre ile değerlendirilmiştir. Ayrıca parçacık şekli ve boyutu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmiş, stokiyometri tayini ise Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ile analiz edilmiştir. Bunun yanı sıra sentezlenen nanoparçacıklarda oluşan kusurlar raman spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Zn_2SnO_4 ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına ait düzlemler arasında mesafe Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile tayin edilmiştir.

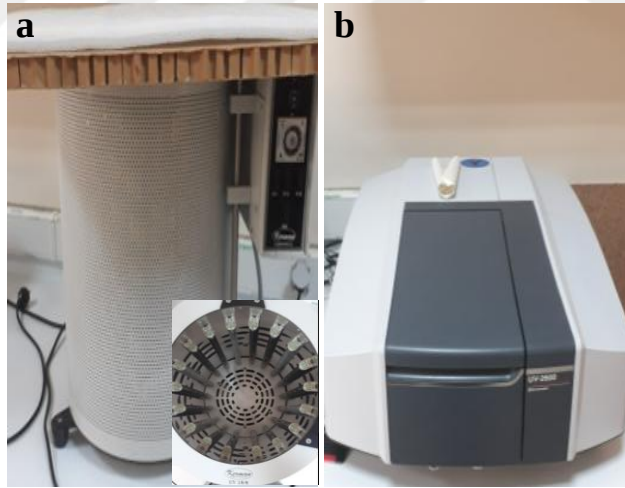
3.5 Saf ve Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Fotokatalitik Aktivitesinin Değerlendirilmesi

Saf ve baryum katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesinin değerlendirilmesi için Rhodamin B boyası kullanılmıştır. Fotokatalitik deneylerde UV kaynağı olarak 8 Watt'lık 6 tane UV-C lambası ve 6 adet Philips TL 8 Watt'lık lambası kullanılmıştır. Fotokatalitik aktiviteyi değerlendirmek için gerçekleştirilen deneylerdeki aşamalar aşağıdaki gibidir:

- 2 ppm RhB çözeltisi hazırlanmış ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca karıştırılmıştır.

- 24 saat boyunca karıştırılan RhB çözeltisinden yaklaşık 5 mL alınıp UV-VIS spektrofotometre (Şekil 3.3a) ile 300-900 nm arasında ölçüm alınmıştır.
- RhB çözeltisine 150 mg Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları eklendikten sonra karanlık ortamda 10 dk karıştırılmıştır ve tekrar ölçüm alınmıştır.
- Sonrasında fotokatalitik reaktörünün (Şekil 3.3b) UV lambaları açılıp 20 dk'da bir RhB çözeltisinden 5 mL alınıp santrifüj edildikten sonra UV-VIS spektrofotometre ile ölçüm alınmıştır.
- RhB'nin tamamen bozunmasına kadar 20 dk'da bir ölçüm alınmıştır.
- Her ölçümden önce alınan boya numunesi 10 dk boyunca 13000 rpm'de santrifüj edilmiştir.

Katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için yukarıdaki aşamalar tekrarlanmıştır. Görünür ışık altında fotokatalitik deneyler aynı yöntemle yapılmıştır. Görünür ışık kaynağı olarak 23 Watt'lık osramn dulux lambası kullanılmıştır. UV ışığını engellemek için Thermolab FEL0400 filtresi kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : a) Fotokatalitik reaktörü ve b) UV-VIS spektrofotometre.

3.6 Saf ve Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Antibakteriyel Aktivitesinin Değerlendirilmesi

Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının antibakteriyel aktivitesini değerlendirmek için gram negatif (*Escherichia coli*-ATCC 25922) ve gram pozitif (*Staphylococcus aureus*-ATCC 25923) olmak üzere iki bakteri suşu kullanılmıştır.

- Sıvı ve katı LB besiyeri, % 0,085 NaCl çözeltisi ve 1 mg/mL konsantrasyonuna sahip saf ve katkılı Ba- Zn_2SnO_4 çözeltileri hazırlanmıştır. Saf ve katkılı Ba- Zn_2SnO_4 çözeltilerinin hazırlanmasında 25 mg malzeme tartılıp 25 mL ddH₂O içerisinde sonikatörleme işlemi ile dağıtılmıştır.
- Hazırlanan çözeltiler 20 dk 121°C’de otoklavlanmıştır.
- Otoklavlanmış katı besiyeri steril kabin içerisinde plastik petrilere dökülüp donduktan sonra kontaminasyon olup olmadığını kontrol etmek için +4°C’de bir gece boyunca tutulmuştur.
- Bakteri sıvı LB ortamına ekilip 24 saat çalkalayıcı inkübatörde inkübe edilmiştir.
- Bakteri çoğaldıktan sonra otoklavlanmış % 0,85 NaCl çözeltisiyle seyreltilmiştir.
- Sonrasında 1mg/mL konsantrasyonundaki saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 çözeltilerinden 500, 1000 ve 2000 µL eklenmiştir.
- Saf bakteri ve çinko stanat içeren bakteri çözeltileri ışıklı inkübatörde 16 saat inkübe edilmiştir.
- İnkübe edildikten sonra bakteri katı besiyerinde yayma yöntemi ile ekilmiş ve 18 saat boyunca (*E. coli* için 37 °C ve *S. aureus* için 35 °C) inkübe edilmiştir.
- 18 saatin sonunda bakteri sayımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre Ba katkısının Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının antibakteriyel aktiviteleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.
- Saf ve katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının antibakteriyel aktivitelerini koloni oluşturma birimi hesaplanarak değerlendirilmiştir. Koloni sayımını gerçekleştirmek için bakteri 10^{-6} CFU/mL’ye kadar seyreltilmiştir.

$$\text{Koloni oluşturma birimi (CFU)} = \frac{\text{Koloni sayısı} \times \text{Dilüsyon faktörü}}{\text{Petri kutularına aktarılan bakteri hacimi (mL)}}$$



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında saf ve baryum katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları, hidrotermal yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen saf ve baryum katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için Rhodamin-B boyası organik bir kirletici olarak kullanılmıştır. Nanoparçacıkların antibakteriyel aktivitesini incelemek için hastane enfeksiyonlarına yol açan gram negatif (*E. coli*) ve gram pozitif (*S. aureus*) olmak üzere iki bakteri suşu kullanılmıştır.

4.1 Saf ve Baryum Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu

Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları, başlangıç kimyasalların oranı (Zn:Sn:O) 2:1:9 olarak 180 °C'de 24 saat boyunca hidrotermal yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların kristal yapısı, X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ile analiz edilmiştir. Şekil 4.1 (a)'da, ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarına ait XRD sonucu gösterilmiştir. Saf Zn_2SnO_4 (ZTO) nanoparçacıklarının kırınım tepe noktaları (17,72°, 29,13°, 34,28°, 35,90°, 41,68°, 45,64°, 51,65°, 55,11°, 60,43°, 63,51°, 68,49°, 71,38° ve 72,33°), kübik ters spinel yapısına ait 00-024-1470 JCPDS kartı ile örtüşmektedir. Zn_2SnO_4 'ün karakteristik pikleri dışında, herhangi bir pik tespit edilmemiştir. Bu durum, hidrotermal yöntemi ile sentezlenen ZTO'nun saf olduğunu, herhangi bir ikincil faz oluşumuna sahip olmadığını göstermektedir. Şekil 4.1 (b)'de görüldüğü gibi, Ba katkısı arttıkça, (311)'in karakteristik tepe noktaları daha yüksek bir açığa kaymıştır. Tespit edilen kayma, Ba'un Zn_2SnO_4 kafesine dahil edildiğini göstermektedir. Aynı zamanda bu kayma, Çizelge 4.l'de gösterilen düzlemler arası mesafe (d) değerlerinin azalmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

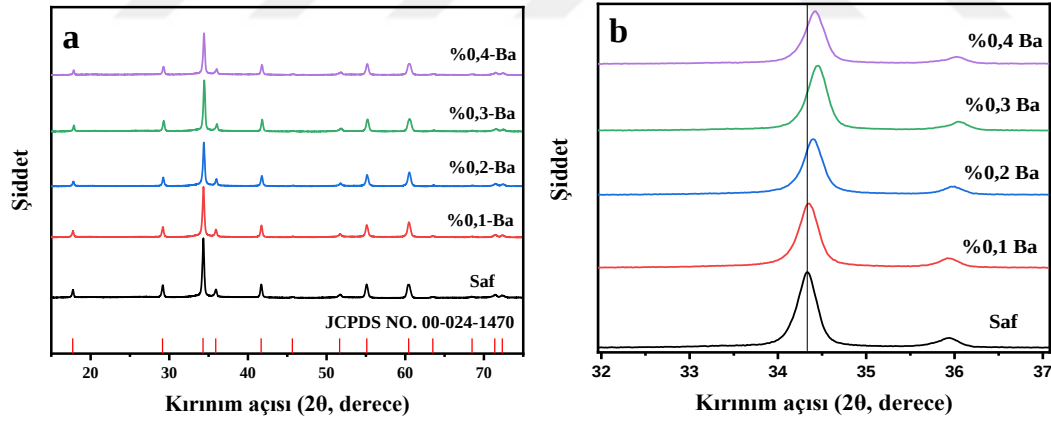
Ba^{2+} ve Zn^{2+} iyonunun iyonik yarıçapları sırasıyla 1.35 Å ve 0.74 Å'dur. Genellikle daha büyük yarıçapıya sahip bir elementin yapıya dahil edildiğinde 2θ açısının daha küçük açığa kayması beklenmektedir. Ancak bu çalışmada 2θ açısı, yüksek bir açığa

kaymıştır. Bunun nedeni muhtemelen baryumun bir katkı maddesi olarak eklendiğinde yapıda sıkıştırma stresinin oluşmasıdır.

Sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına ait kafes parametreleri Bragg yasası ile hesaplanmıştır.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Bu denklemdeki d düzlemler arası mesafe, θ Bragg açısı, birinci mertebe $n=1$ için kırınım mertebesi ve λ X-ray kaynağının dalga boyudur ($1,5406 \text{ \AA}$). Sentezlenen ZTO, $\text{Ba}_{0,1}\text{@ZTO}$, $\text{Ba}_{0,2}\text{@ZTO}$, $\text{Ba}_{0,3}\text{@ZTO}$ ve $\text{Ba}_{0,4}\text{@ZTO}$ nanoparçacıklarına ait kafes parametreleri sırasıyla, 8,64, 8,59, 8,55, 8,50 ve 8,54 $\text{\AA}$ olarak hesaplanmıştır. Kafes parametrelerdeki artış ve azalış Şekil 4.1 (b)'da gösterilen (311) yönelimindeki kaymayı açıklamaktadır. Kafes parametrelerdeki düşüş, XRD tepe noktalarının daha büyük açılara kaymasına neden olmuştur. Ba katkılı Zn_2SnO_4 'ün kristal kafes parametrelerinin saf olandan biraz daha düşük olması, katkı maddelerinin spinel yapısında hafif bir kafes bozulmasına neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1 : a) Sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına ait XRD kırınım deseni, b) saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının (311) XRD tepe noktaları.

Sentezlenen nanoparçacıklara ait kristalit boyutu, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K.l}{\beta.Cos\theta} \quad (4.2)$$

Burada; D kristalit boyutu, K Scherre sabiti (0,9), L X-Ray kaynağının dalga boyu (0,15406 nm), β kırınım pikinin maksimumdaki yarısının pik genişliği ve θ pik pozisyonunu temsil etmektedir.

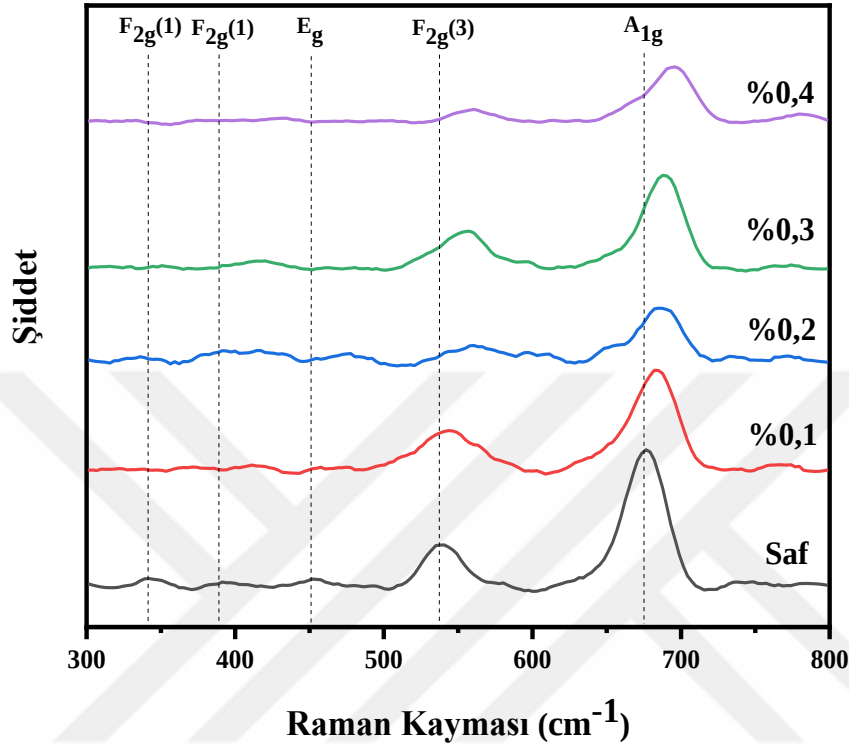
Çizelge 4.1’de de gösterildiği gibi sentezlenen ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının kristalit boyutu sırasıyla 32,25, 30,46, 27,87, 30,85 ve 32,18 nm olarak hesaplanmıştır. Düşük katkı oranı ile Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının kristalit boyutu azalırken katkı oranı daha da yükseldiğinde (% 0,3 ve % 0,4) kristalit boyutunda bir artış saptanmıştır.

Çizelge 4.1: Sentezlenen nanoparçacıklara ait bant aralığı (eV), kristalit boyutu (nm), urbach enerjisi (eV), kafes sabiti (a=b=c) (Å) ve SEM parçacık boyutu (nm) değerleri.

	Bant Aralığı (eV)	Kristalit Boyutu(nm)	Urbach Enerjisi (eV)	Kafes Sabit (Å)	SEM Parçacık Boyutu (nm)
ZTO	3,82	32,25	0,0861	8,64	127,97
Ba _{0,1} @ZTO	3,76	30,46	0,0871	8,59	97,81
Ba _{0,2} @ZTO	3,79	27,87	0,088	8,55	83,81
Ba _{0,3} @ZTO	3,78	30,85	0,0883	8,50	109,08
Ba _{0,4} @ZTO	3,77	32,18	0,091	8,54	115,46

Raman spektroskopisi, malzemelerdeki kristallik, moleküler titreşimler, yapısal değişiklikler, kusur durumları, spin-fonon eşleşmesinin incelenmesi için en gelişmiş spektroskopik tekniklerden biri olarak kabul edilmektedir. Saf ve Ba katkılı ZTO nanoparçacıklarında oluşan kusurlar raman ile analiz edilmiştir. Şekil 4.2’de sentezlenen ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarına ait raman spektrumları gösterilmektedir. Saf ZTO raman spektrumunda 342,7, 391,7, 453,2, 537,3 ve 676,8 cm⁻¹ frekanslarında gözlenen raman pikleri, ters spinel Zn₂SnO₄’ün sırasıyla F_{2g}(1), F_{2g}(1), Eg, F_{2g}(3) ve A_{1g} simetrilerine aittir (Zeng ve diğerleri, 2008; Arora ve Kumar, 2020; Arora ve Sharma, 2021). 678,8 cm⁻¹deki ana pik, ters spinel yapısının Zn-O bağlarının simetrik gerilme modu ile ilişkilendirilebilir. 537,3 cm⁻¹de bulunan mod, MeO₆

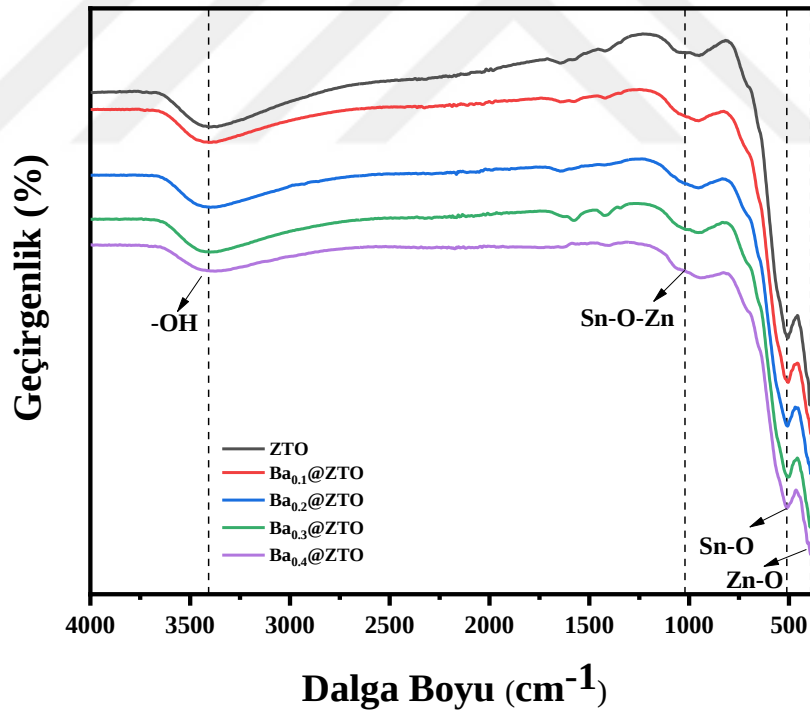
(Me=Zn, Sn) oktahedral bölgelerinden kaynaklanan titreşmeden kaynaklıdır (Zeng ve diğerleri, 2008). Elde edilen raman spektrumu literatürle uyumludur.



Şekil 4.2: Sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına ait raman spektrumları.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi Ba katkısı ile beraber Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının pik şiddetlerinde bir azalma ve aynı zamanda $537,3$ ve $676,8 \text{ cm}^{-1}$ ‘de tespit edilen piklerde kademeli olarak sağa doğru bir kayma eğilimi gözlemlenmiştir. Bunun nedeni katkılama ile birlikte kristal yapının bozulmasına yani baryum elementinin yapı içerisine girmesi sonucu yapıdaki kusurlarda (çinko, kalay ve oksijen boşlukları) meydana gelen artış ve azalışa bağlanabilir (Sarkar ve diğerleri, 2019). Aynı zamanda katkılama ile birlikte Zn_2SnO_4 yapılarında oluşan sıkıştırma gerilimi, raman piklerinin daha yüksek frekanslara kaymasına neden olur (Tuschel, 2019). Bu durum XRD sonucu ile uyuşmaktadır. Bunun yanı sıra katkı sonrasında yapı içerisinde herhangi bir ikincil fazların oluşmadığı raman spektrumlarında da açıkça tespit edilmiştir.

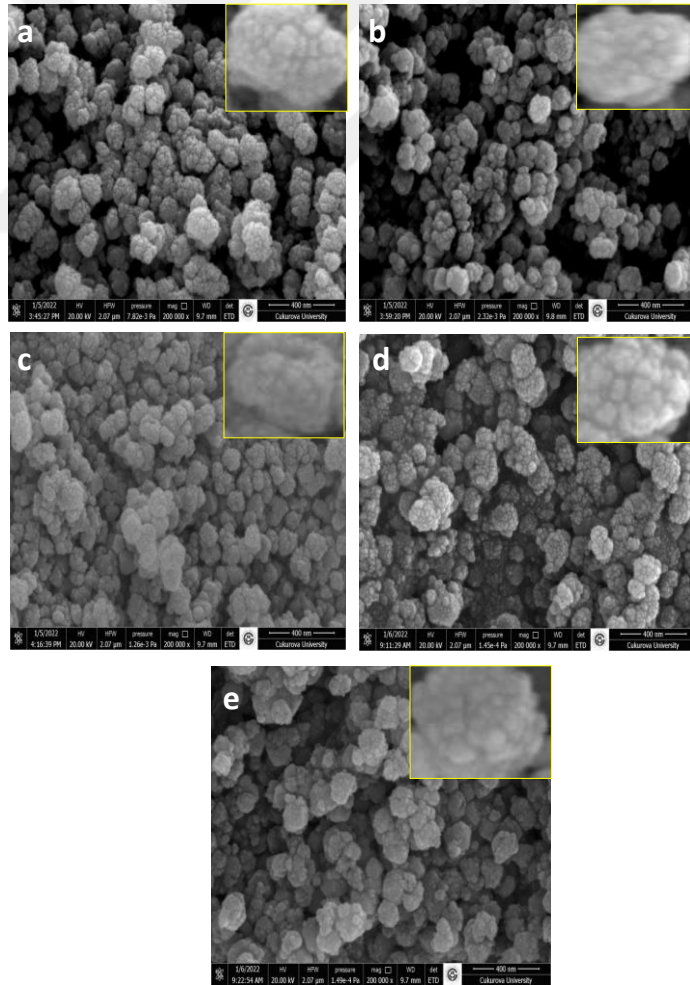
Saf ve Ba katkılı ZTO nanoparçacıklarında kimyasal bağlar FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 4.3, sentezlenen ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Saf ve Ba katkılı ZTO nanoparçacıklarına ait 390, 505, 1028 cm⁻¹'de üç karakteristik tepe noktası gözlemlenmiştir. Zn₂SnO₄ üçlü spinel yapılarının FT-IR spektrumunda 375 ile 500 cm⁻¹ arasındaki pikler Zn-O (metal-oksijen) bağını nitelendirirken, 457 ile 574 cm⁻¹ arasındaki pikler Sn-O (metal-oksijen) bağını nitelendirir (Zeng ve diğerleri, 2008; Handore ve diğerleri, 2014). 3100 ile 3600 cm⁻¹ arasında bulunan geniş pik, hidroksil gruplarıyla ilişkili olabilir (Foletto ve diğleri, 2013). Böylece 390, 505, 1028 ve 3280 cm⁻¹ 'de gözlemlenen pikler sırasıyla Zn₂SnO₄ yapısındaki Zn-O, Sn-O, Sn-O-Zn ve OH bağlarına atfedilebilir. Saf ve Ba katkılı ZTO nanoparçacıklarının FT-IR spektrumlarını karşılaştırıldığında Ba katkısı ile beraber ikincil bir faz oluşmadığı açıkça görülmektedir.



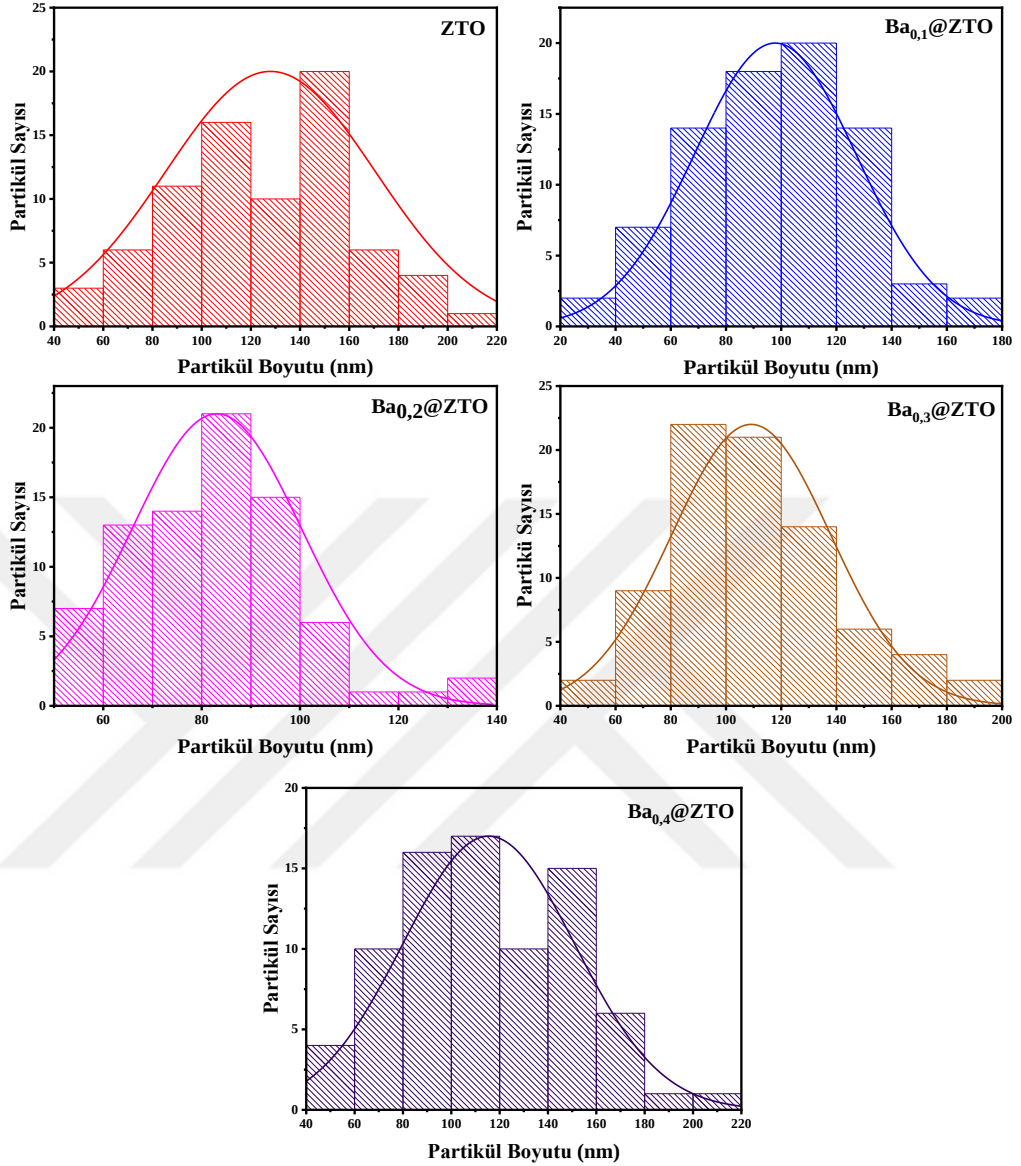
Şekil 4.3: Sentezlenen saf ve Ba katkılı ZTO nanoparçacıklarının FT-IR spektrumları.

Sentezlenen parçacık şekli ve boyutu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Şekil 4.4'de saf ve Ba katkılı ZTO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri gösterilmektedir. SEM görüntülerinde sentezlenen nanoparçacıkların

kümeleşmiş küresel bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda sentezlenen nanoparçacıkların, yaklaşık 25-30 nm boyutunda küçük taneler bir araya gelerek oluştuğu tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden parçacık boyutu, Imagej programı ile hesaplanmıştır. Şekil 4.5’de hesaplanan parçacık boyutlarına ait histogramlar gösterilmektedir. Sentezlenen ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarının parçacık boyutu sırasıyla, 127,97, 97,81, 83,81, 109,08 ve 115,46 nm olarak hesaplanmıştır. Katkı maddesi, sentez esnasında gerçekleşen çekirdeklenme reaksiyonunda çekirdeklenme merkezi olarak davrandığı (Van der Leeden ve diğerleri, 1993) ve böylece reaksiyon hızını yavaşlatarak parçacıkların boyutlarının küçülmesine neden olmuştur. Ancak, yüksek katkı oranlarında (% 0,3 ve % 0,4) reaksiyon hızı artmakta ve bu durum parçacıkların kümeleşmesine sebebiyet vererek parçacık boyutlarının artmasına neden olmaktadır.

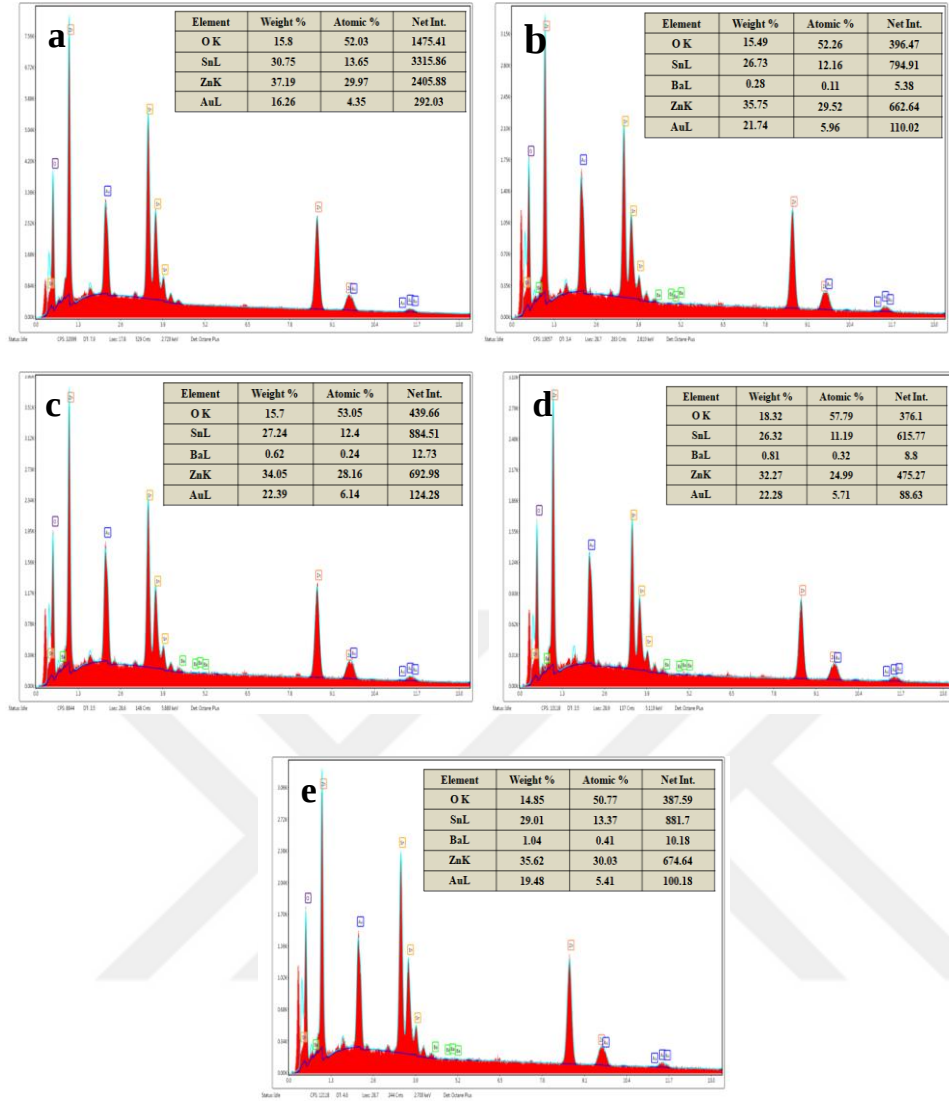


Şekil 4.4: Sentezlenen a) ZTO, b) $Ba_{0,1}@ZTO$, c) $Ba_{0,2}@ZTO$, d) $Ba_{0,3}@ZTO$ ve e) $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarına ait SEM görüntüleri.

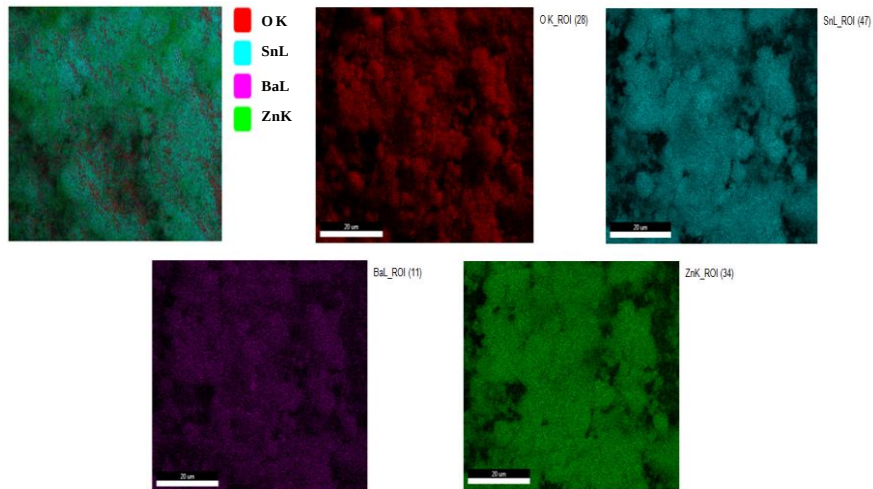


Şekil 4.5: Sentezlenen ZTO, Ba_{0.1}@ZTO, Ba_{0.2}@ZTO, Ba_{0.3}@ZTO ve Ba_{0.4}@ZTO nanoparçacıklarının parçacık boyutu.

Sentezlenen Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarında Zn, Sn, O ve Ba'un varlığı ve atomik oranları Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile tespit edilmiştir. Şekil 4.6'da, saf ve Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarına ait EDS sonuçları gösterilmiştir. Elde edilen EDS sonuçlarıyla tüm nanoparçacıklarda Zn:Sn:O atomik oranı 2:1:4 olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda baryum elementinin Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarına % 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 oranı ile başarı bir şekilde katkılındığı saptanmıştır. Şekil 4.7'de ise Ba_{0.2}@ZTO nanoparçacıklarında Zn, Sn, O ve Ba elementlerinin homojen bir şekilde dağıldığı gösterilmiştir.

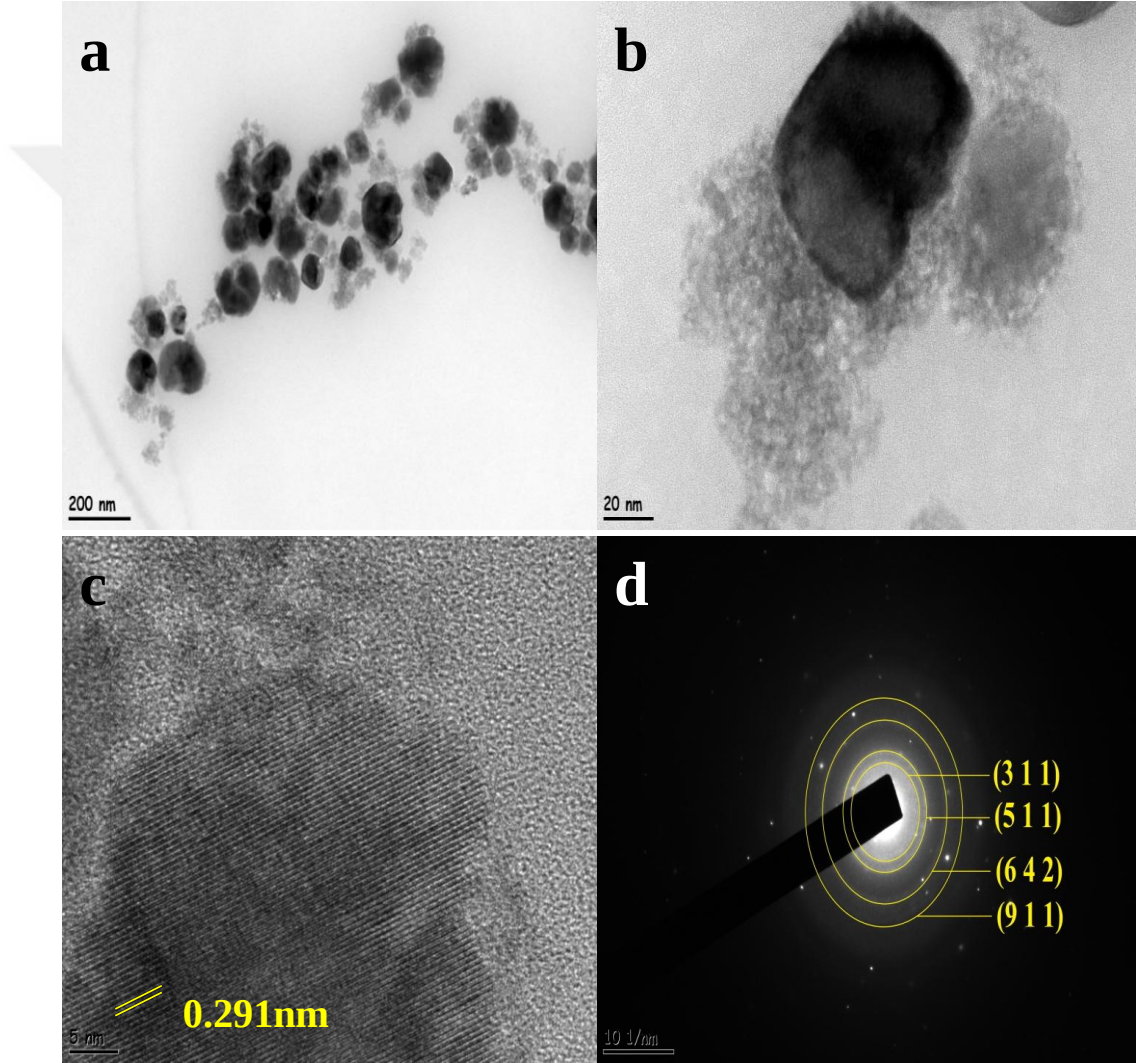


Şekil 4.6: Saf ve Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının EDS sonucu a) ZTO, b) Ba_{0,1}@ZTO, c) Ba_{0,2}@ZTO, d) Ba_{0,3}@ZTO ve e) Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıkları.



Şekil 4.7: Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarının EDS haritalaması.

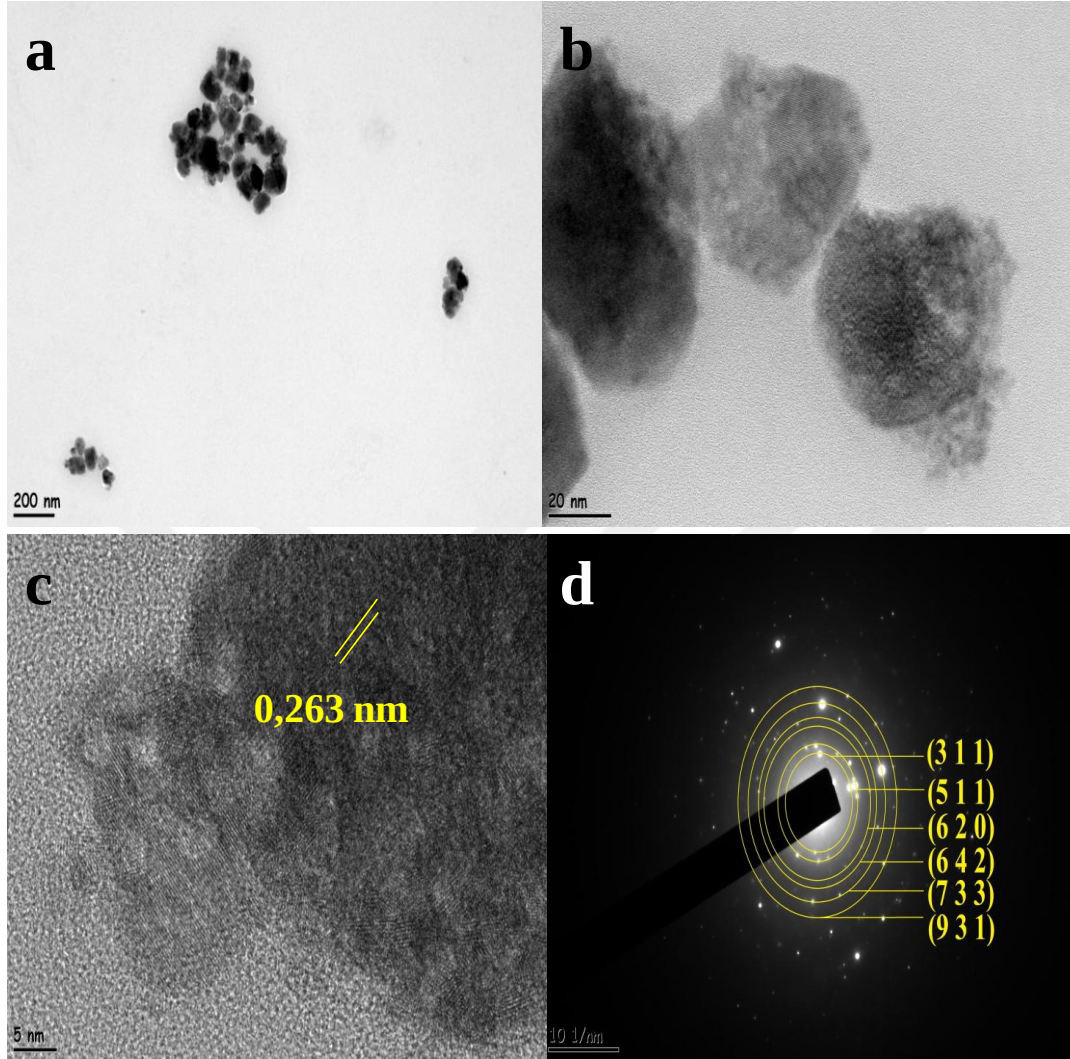
Sentezlenen ZTO ve $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıkları, TEM ile analiz edilmiştir. Şekil 4.8 (a-b)'de ZTO nanoparçacıklarının düşük ve yüksek büyütme TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.8 (c)'de HR-TEM görüntüsünden düzlemler arası mesafe 0,291 nm olarak ölçülmüştür. Ölçülen düzlemler arası mesafe, ZTO'nun (311) düzlemine karşılık gelmektedir. Şekil 4.8 (d)'de ise Seçilmiş Alan Elektron Difraksiyon (SAED) görünütüsü verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı üzere ZTO nanoparçacıkları, polikristal bir yapıya sahiptir. SAED görünütüsünde ZTO'ya ait 311, 511, 642 ve 911 düzlemleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.8: ZTO nanoparçacıklarına ait a) düşük, b) yüksek büyütme TEM görüntüleri, c) HR-TEM görüntüsü ve d) SAED paternleri.

Şekil 4.9 (a-b)'de $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarının düşük ve yüksek büyütme TEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.9 (c)'de HR-TEM görüntüsünden ölçülen düzlemler arası mesafe görülmektedir. Ba katkısı ile beraber düzlemler arası mesafe, 0,263 nm'ye kadar düşmüştür. Bu düşüş, XRD analizinde gözlemlenen kaymayı

desteklemektedir. SAED analizinde ise ZTO'nun 311, 511, 620, 642, 733 ve 931 düzlemeleri görülmektedir (Şekil 4.9d).



Şekil 4.9: Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarına ait a) düşük, b) yüksek büyütmeli TEM görüntüleri, c) HR-TEM görüntüsü ve d) SAED paternleri.

Toz halinde sentezlenen yarı iletken nanoparçacıkların optik özelliklerinin incelenmesinde UV-Difüz Reflektans Spektroskopisi (UV-DRS) faydalı tekniklerden biridir. ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının ışığı absorbe edebilme yeteneğini incelemek için difüz reflektans ölçümü alınmıştır. Sentezlenen nanoparçacıkların UV-VIS difüz reflektans spektrumlarını Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Tüm numnelerde difüz reflektans spektrumu, 360 nm'de düşmeye başlamıştır. Bu da, saf ve katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının absorpsiyonunun 360 nm'den sonra arttığı anlamına gelmektedir. Sentezlenen nanoparçacıkların optik bant aralığı (E_g), Kubelka–Munk

(K–M) yansıma spektroskopisi teorisi aracılığıyla hesaplanmıştır. Bu yöntem, aşağıdaki denkleme göre yansımadan (R) elde edilen K–M fonksiyonuna (F(R)) dayanmaktadır.

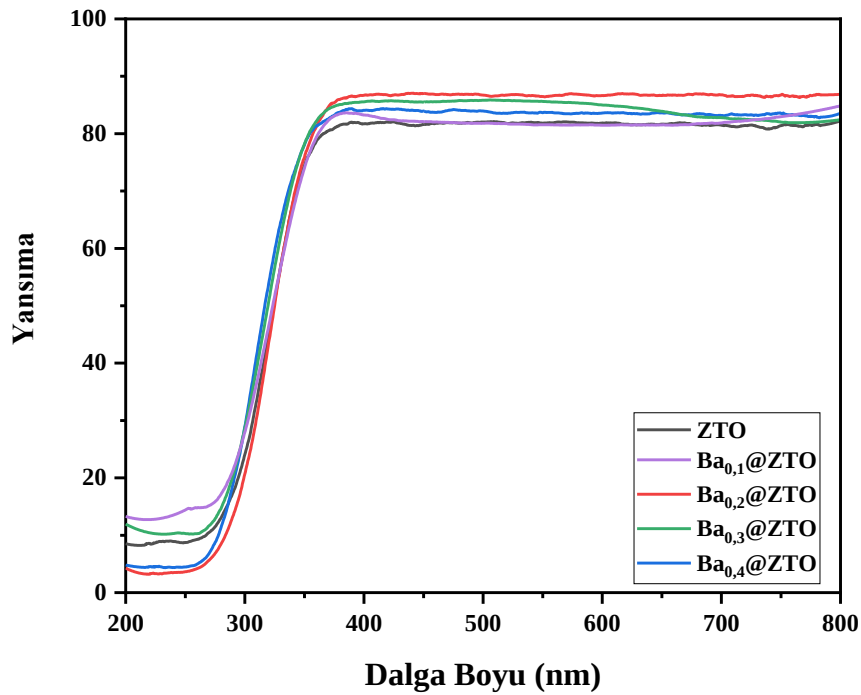
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.3)$$

F(R), absorpsiyon katsayısı (α) ile orantılı olduğundan, Tauc ilişkisi dikkate alındığında aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$F(R) \propto \alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^{1/n}}{h\nu} \quad (4.4)$$

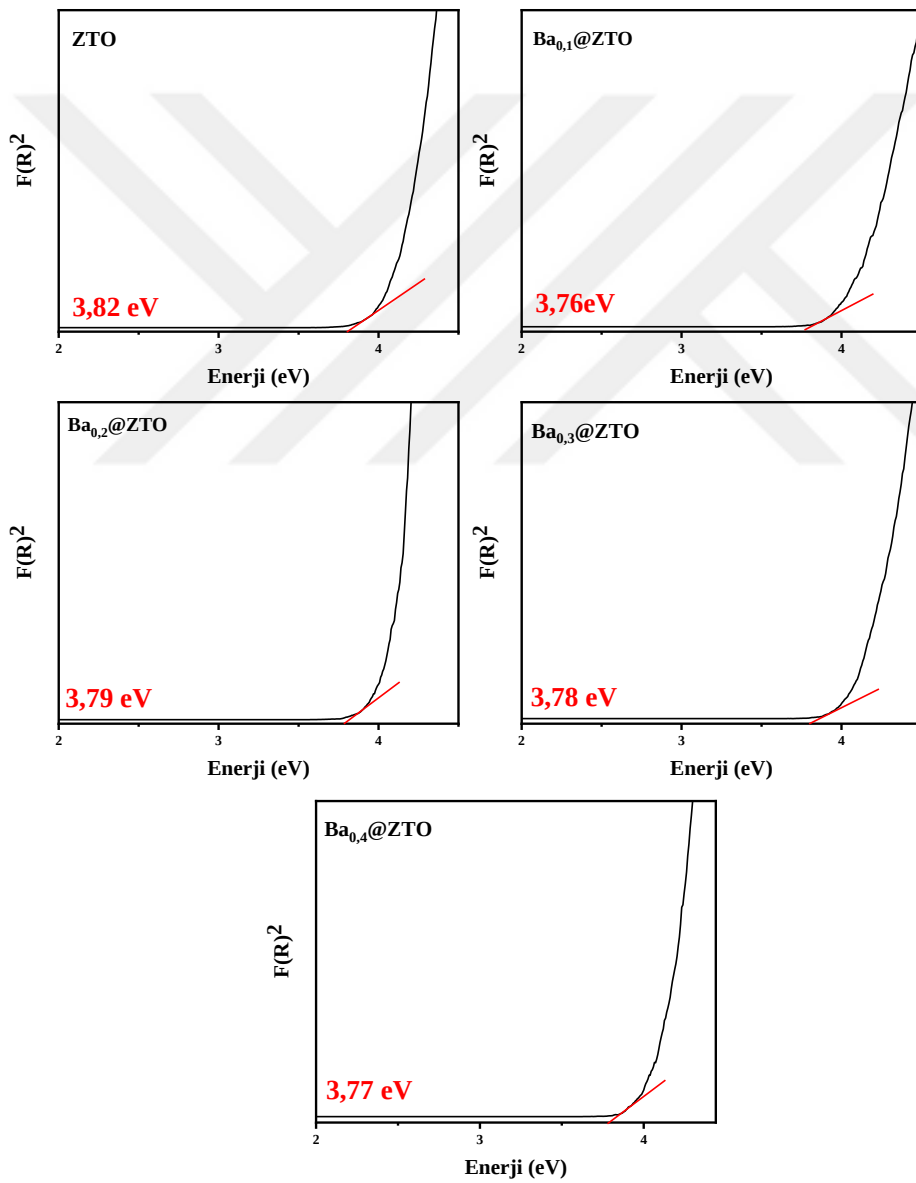
$$(F(R)h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.5)$$

Burada A bir sabittir, $h\nu$ foton enerjisidir ve n doğrudan izin verilen geçişlere sahip yarı iletkenler için 2 değerini alır. Sentezlenen ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının bant aralığı sırasıyla 3,82, 3,76, 3,79, 3,78 ve 3,77 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10: Sentezlenen nanoparçacıkların UV-VIS difüz reflektans (UV-DRS) spektrumları.

Şekil 4.11’de sentezlenen nanoparçacıklara ait bant aralıkları gösterilmiştir. Katkılama ile birlikte Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının bant aralıkları saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına göre azalmıştır. $\text{Ba}_{0,1}\text{@ZTO}$, $\text{Ba}_{0,2}\text{@ZTO}$, $\text{Ba}_{0,3}\text{@ZTO}$ ve $\text{Ba}_{0,4}\text{@ZTO}$ nanoparçacıklarının bant aralıklarındaki artış ve düşüş, Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının parçacık boyutlarına bağlanabilir. Çünkü bilindiği üzere parçacık boyutu ve bant aralığı arasında ters orantılı bir ilişki vardır (Alivisatos, 1996). Elde edilen bant aralıkları, SEM görüntülerinden (Şekil 4.4) hesaplanan parçacık boyutları ile uyum içindedir.



Şekil 4.11: Sentezlenen nanoparçacıkların Kubelka–Munk (K–M) yansıma spektroskopisi teorisi ile hesaplanan bant aralıkları.

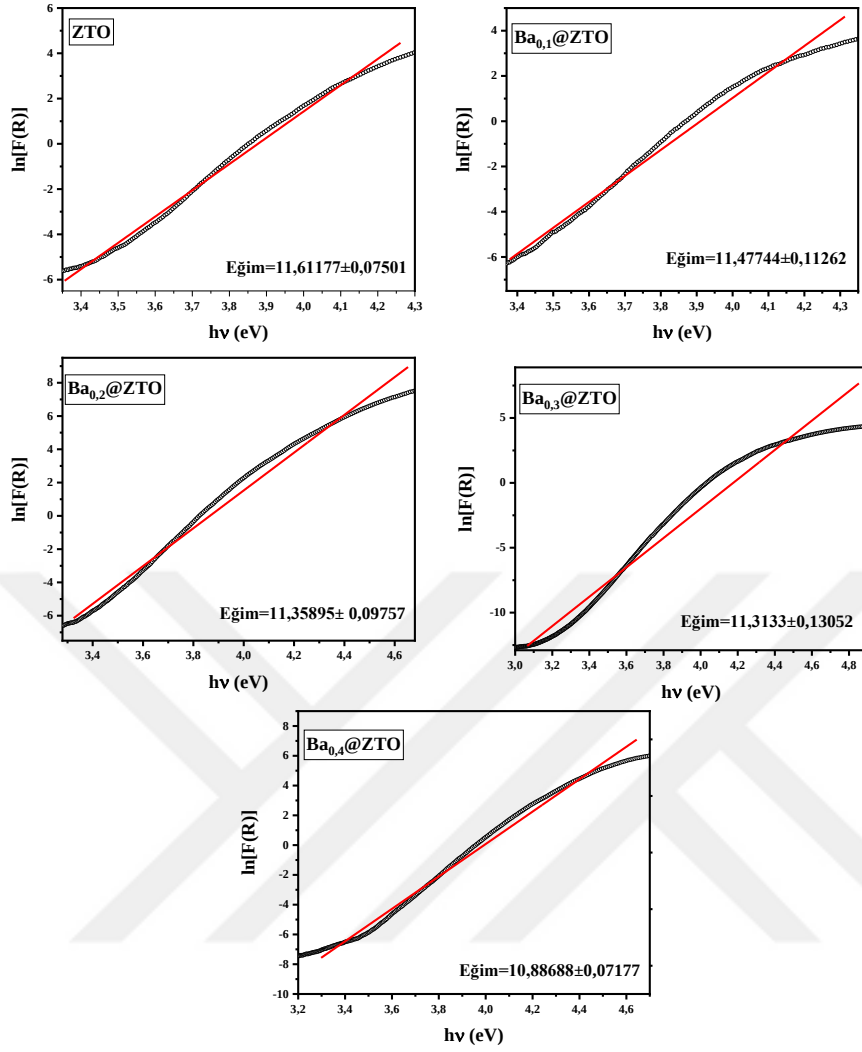
Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının bant aralığında bir ara durum olarak oluşan kusur bantlarının genişliği belirlenebilir. Bu kusur bant durumları, iletim bandının alt kısmından bant aralığının derinliklerine uzanan bir bant kuyruğu oluşturur ve benzer şekilde, değerlik bandına çok yakın olan kusur durumları da aralığın derinliklerindeki değerlik bandı kenarını yayar. Bu nedenle, maksimum değerlik bandı ve minimum iletim bandının her iki tarafında bir enerji kuyruğu oluşur. Bu kusurlu kuyruk urbach kuyruğu olarak bilinmektedir ve bununla ilişkili olan enerji urbach enerjisi olarak adlandırılır (Choudhury ve diğerleri, 2013).

Sentezlenen saf ve katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının urbach enerjisi aşağıdaki denklemler ile hesaplanmıştır.

$$\alpha = \alpha_0 + e^{hv/E_u} \quad (4.6)$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (hv/E_u) \quad (4.7)$$

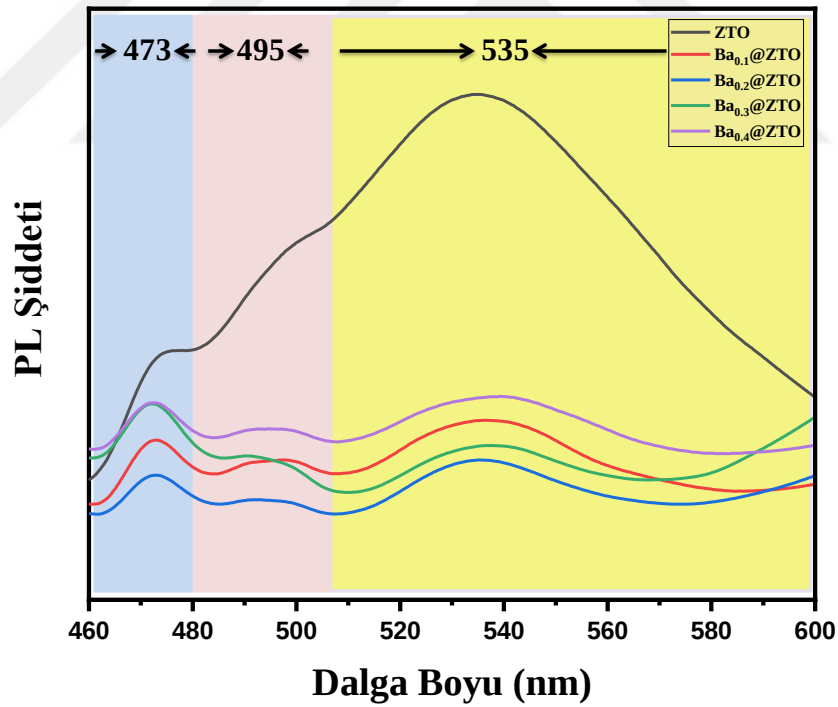
Burada α absorpsiyon katsayısı, E foton enerjisi ve E_u urbach enerjisidir. Urbach enerjisi, $\ln \alpha$ 'ya karşı E grafiği çizilerek hesaplanmaktadır. Optik bant aralığının altındaki lineer kısmın eğimlerinin tersi, E_u değerini vermektedir. Sentezlenen saf ve katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının urbach enerjisi, Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Sentezlenen ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarının urbach enerjisi sırasıyla 0,0861, 0,0871, 0,088, 0,0883 ve 0,091 eV olarak hesaplanmıştır. Urbach enerjisindeki artış, baryum konsantrasyonundaki artıştan kaynaklı olabilir. Yapıdaki kusur sayısının artması, bant aralığındaki tuzak durumlarının artmasına sebebiyet vermektedir. Böylece baryumun konsantrasyonunun artması, yapıda oluşan kusur sayısının artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.12: Sentezlenen ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının urbach enerjileri.

Fotoluminesans, oksit bazlı malzemelerde yapıyı, kusurları ve safsızlığı belirlemek için çok kullanışlı bir araçtır. Aynı zamanda fotoluminesans analizi (PL) oluşan elektron-boşluk rekombinasyon oranını değerlendirmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Düşük PL yoğunluğu, ışık altında elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranının düşük olduğu anlamına gelir (Xue ve diğerleri, 2020). Sentezlenen ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının fotoluminesans spektrumları, Şekil 4.13’de gösterilmektedir. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi, 473, 495 ve 535 nm’de üç pik bulunmaktadır. Gözlemlenen pikler, oksijen boşlukları ve kristal kusurları gibi diğer luminesans merkezlerinden kaynaklı olabilir (Wang ve diğerleri 2004; Firooz ve diğerleri, 2010; Jain ve diğerleri, 2020; Ali ve diğerleri, 2021; Pandimurugan ve Sankaranarayanan,

2021). Gözlemlenen 535 nm'deki baskın yeşil emisyon piki, oksijen boşluğunun (V_{ox}) belirgin bir işareti olarak rapor edilmiştir (Ali ve diğerleri, 2021). Aynı zamanda bu yapılarda oluşan oksijen boşluklarının 490-495 nm'de belirgin bir emisyon tepe noktasına yol açtığı literatürde bulunan çalışmalarda rapor edilmiştir (Jain ve diğerleri, 2020). Katkılama ile beraber elde edilen üç pikin yoğunluğu azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. Katkılama oranının artması ile birlikte % 0,2'e kadar PL şiddeti azalırken katkılama oranı % 0,3 ve % 0,4'e kadar yükseldiğinde PL şiddetinde bir artış gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, oksijen boşluklarının elektronları veya boşlukları çekebilmesi ve böylece e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyon oranını etkin bir şekilde azaltabilmesidir (Xue ve diğerleri, 2020). Bununla birlikte, oksijen boşluklarının yoğunluğu daha da artınca rekombinasyon merkezleri haline gelir ve e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyon oranını artırır (Bi ve diğerleri, 2014).



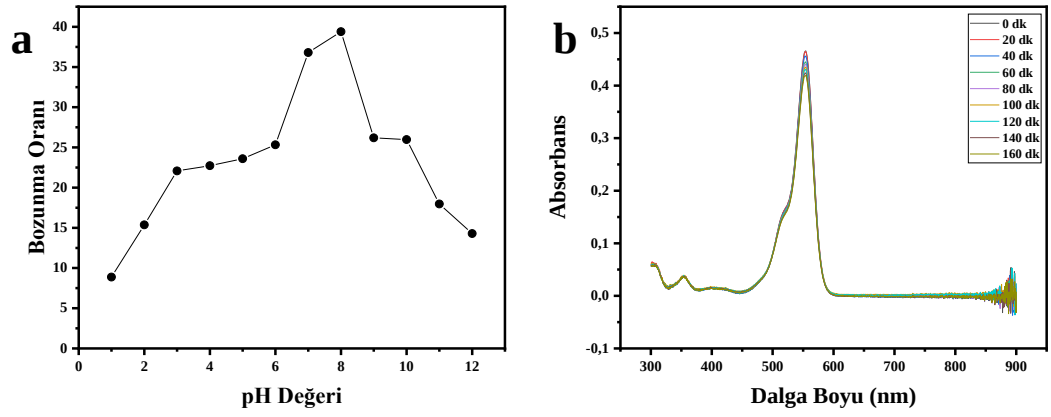
Şekil 4.13: Sentezlenen ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarına ait fotoluminesans spektrumları.

4.2 Sentezlenen Zn_2SnO_4 ve Ba Katkılı Zn_2SnO_4 Nanoparçacıklarının Fotokatalitik Aktivitesi

RhB, katyonik bir boya olup tekstil ve boya endüstrilerinin başlıca kirleticilerinden biridir. RhB, 554 nm’de belirgin bir karakteristik soğurum piki göstermiştir. RhB’nin 554 nm’deki karakteristik pikinin şiddetindeki azalmaya bağlı olarak sentezlenen nanoparçacıkların fotokatalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir.

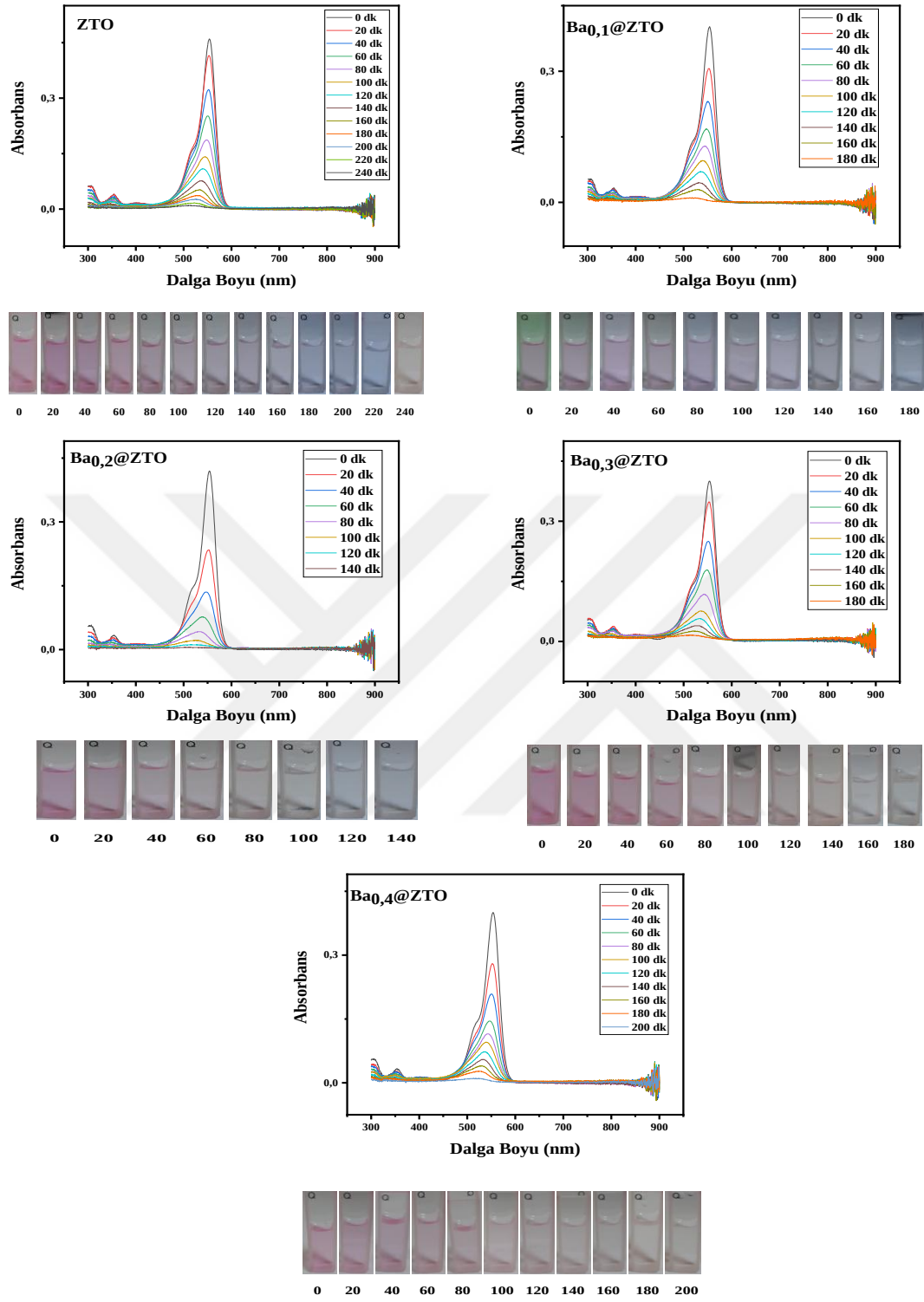
Ortamın pH değeri fotokatalitik aktiviteyi etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının yüksek fotokatalitik aktivite gösterebilmesi için uygun pH değerini tespit etmek adına RhB çözeltisinin pH değeri HCl ve NaOH ile ayarlanmıştır. Şekil 4.14 (a)’da ZTO nanoparçacıklarının varlığında farklı pH değerlerinin RhB’nin degradasyonu üzerindeki etkisi gösterilmiştir. En yüksek bozunma oranı pH 8’de elde edilmiştir. ZTO nanoparçacıklarının sıfır yük noktası 6,3 olduğu literatürde bildirilmiştir (Silvestri ve diğerleri, 2019). Çözeltinin pH değeri, katı malzemenin PZC'sinden düşük olduğunda malzemenin yüzeyi pozitif yüklenirken çözeltinin pH değeri PZC'den yüksekse negatif yüklendiği de bilinmektedir. Dolayısıyla ZTO nanoparçacıklarının yükü, bazık ortamlarda negatiftir. Böylece Katyonik RhB boyasının adsorpsiyonunu kolaylaştırarak fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır. RhB boyasının en yüksek bozunma oranı pH 8’de elde edildiğinden dolayı deneysel çalışmalar aynı pH değeri ile devam edilmiştir.

RhB boyasının stabilitesini değerlendirmek için 160 dk boyunca UV ışığı altında tutulmuştur (Şekil 4.14 b). RhB çözeltisinde düşük bir bozunma oranı (% 10) tespit edilmiştir, bu da boyanın UV ışığı altında yüksek stabiliteye sahip olduğunu ve uygun fotokatalizör olmadan etkin bir şekilde bozunuma uğramadığını göstermektedir.



Şekil 4.14: a) ZTO nanoparçacıklarının varlığında farklı pH değerlerinin Rhodamin B boyasının degradasyonuun üzerindeki etkisi, b) RhB boyasının UV ışığı altında degradasyonu.

Saf ve Ba katkılı nanoparçacıkların fotokatalitik aktiviteleri Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi saf Zn_2SnO_4 ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 numuneleri için RhB’nin bozunması ışınlama süresinin artmasıyla artmıştır. Aynı zamanda RhB çözeltisinin pembe rengi zamanla renksiz şeffaf hale gelmiş, bu da zaman ilerledikçe boyanın bozunmasını göstermektedir.

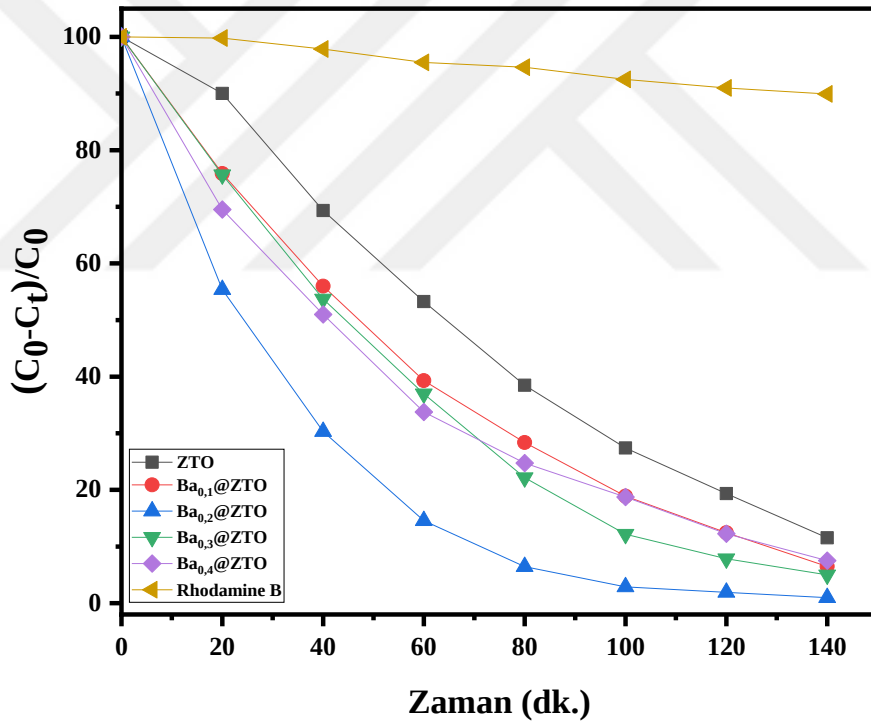


Şekil 4.15: Sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarını içeren RhB çözeltilerinin UV ışığı altında bozunmasının gerçek zamanlı UV-VIS absorpsiyon spektrumları ve RhB'nin zamana bağlı olarak bozunmasını gösteren dijital resimleri.

Şekil 4.15’de görüldüğü gibi ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıkları sırasıyla, 240, 180, 140, 180 ve 200 dk’da RhB boyasını bozunuma uğratmıştır. Fotokatalitik bozunma verimliliği, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Degradasyon} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4.8)$$

Burada; A₀ boyanın ilk absorbansı ve A_t t zamanında boyanın absorbansıdır. Şekil 4.16’da gösterildiği gibi 140 dk’da ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıkları sırasıyla % 88,47, % 93,532, % 99,04, % 95 ve % 92,5 oranında RhB boyasını bozunuma uğratmıştır.



Şekil 4.16: Saf ve Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının varlığında RhB boyasının 140 dk UV altında bozunma oranları.

Saf ve Ba katkılı Zn₂SnO₄ fotokatalizörlerin fotokatalitik verimini daha iyi incelemek için kinetik parametreler, RhB bozunma sonuçlarından belirlenmiş ve Şekil 4.17 (a)'da gösterilmiştir. Şekil 4.17 (a)'da, sentezlenen Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının UV ışığı altında RhB bozulmasının ilgili fit eğrileri ile kinetik parametreleri

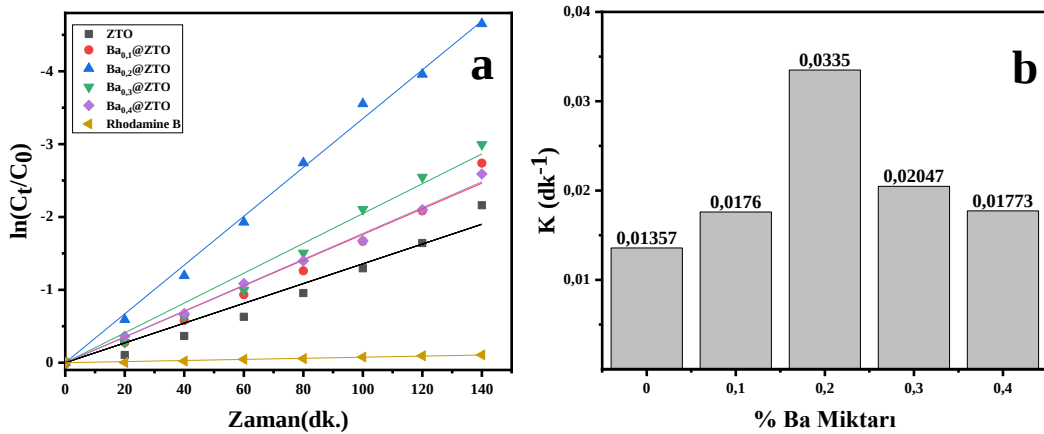
gösterilmektedir. Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları, saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Ayrıca, Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları bozunma hızı, % 0,2 'lik Ba katkı oranına kadar artmış ve ardından azalmıştır.

Fotokatalitik aktivite, birinci derece reaksiyon kinetik modeli kullanılarak fotodegradasyon hız sabiti (K) ile nicel olarak değerlendirilebilir (Ravisco ve diğerleri, 2021).

$$\ln(C_0 - C_t) = K_{app} \cdot T \quad (4.9)$$

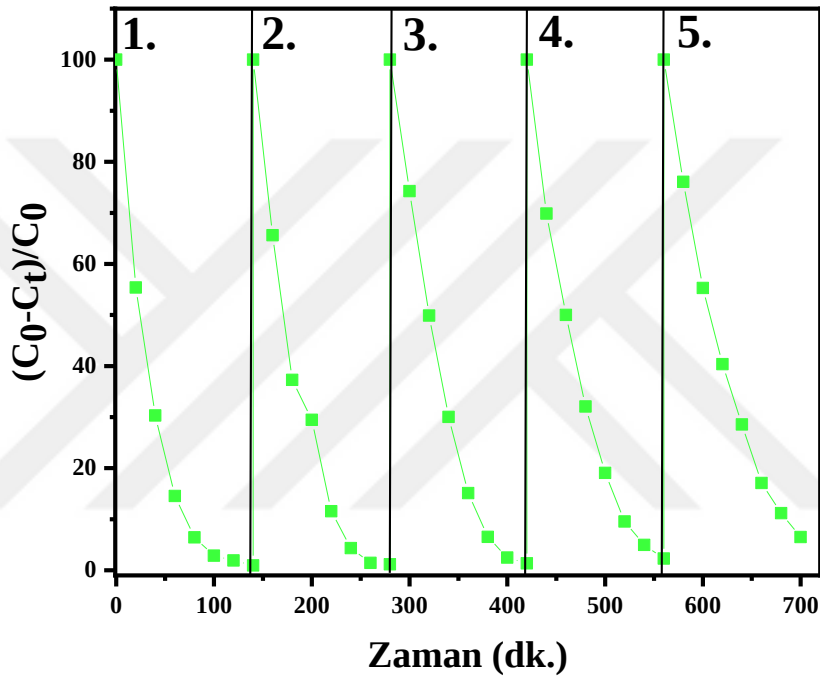
Burada C_0 boyanın ilk konsantrasyonu, C_t t zamanında boyanın konsantrasyonu, K_{app} reaksiyon oran sabiti ve T zamanı göstermektedir.

Şekil 4.17 (b)'de saf ve katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına ait reaksiyon oran sabitlerinin histogramı gösterilmektedir. Sentezlenen ZTO, $\text{Ba}_{0,1}@ZTO$, $\text{Ba}_{0,2}@ZTO$, $\text{Ba}_{0,3}@ZTO$ ve $\text{Ba}_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarının reaksiyon sabitleri sırasıyla, 0,01357, 0,0176, 0,0335, 0,02047, 0,01773 dk^{-1} 'dir. Şekil 4.17 (b)'de görüldüğü gibi en yüksek reaksiyon oran sabiti $\text{Ba}_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarında tespit edilmiştir. Bu da % 0,2 Ba oranında katkılanmış Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının, hem saf Zn_2SnO_4 hem de diğer Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.



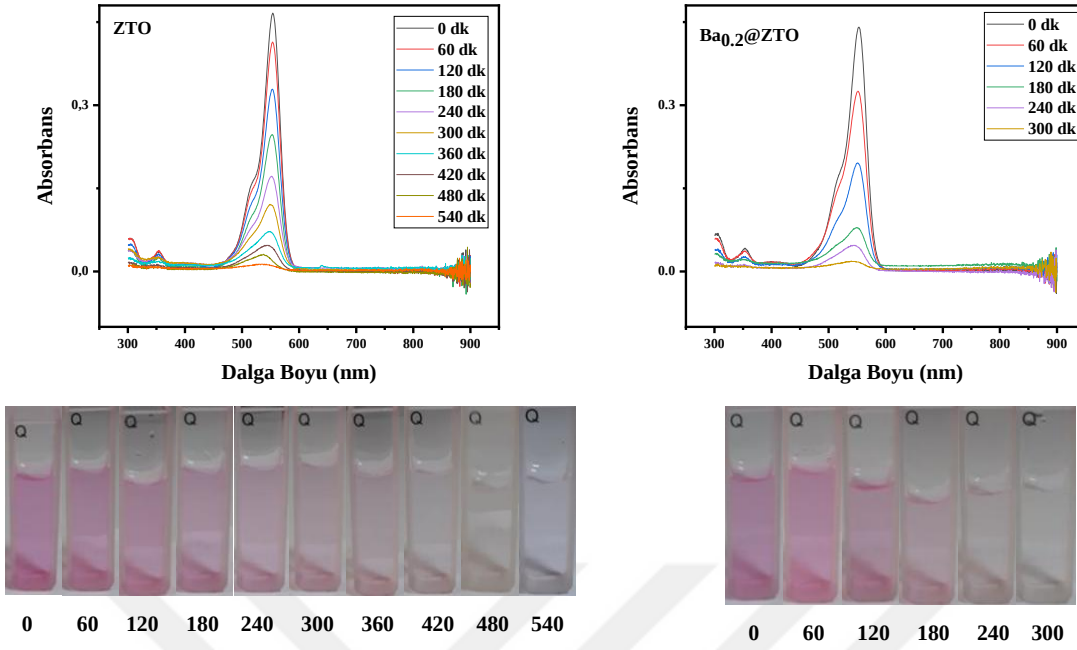
Şekil 4.17: a) İlgili fit eğrileriyle birlikte Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının kinetik parametreleri ve b) (a)'da yer alan eğrilerin eğiminden belirlenen hız sabiti değerlerinin histogramı.

En iyi fotokatalitik aktivite sergileyen Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarının tekrar kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Her döngüden sonra kullanılan Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıkları, kurutulup tekrar kullanılmıştır. Şekil 4.18’de görüldüğü gibi ilk döngüde elde edilen bozunma oranı % 99,04 iken 5. döngüde bozunma oranı % 93,4’e kadar düşmüştür. İlk ve son döngü arasındaki bozunma oranında kayda değer bir değişiklik olmamıştır. Bu da Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarının yüksek stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir.



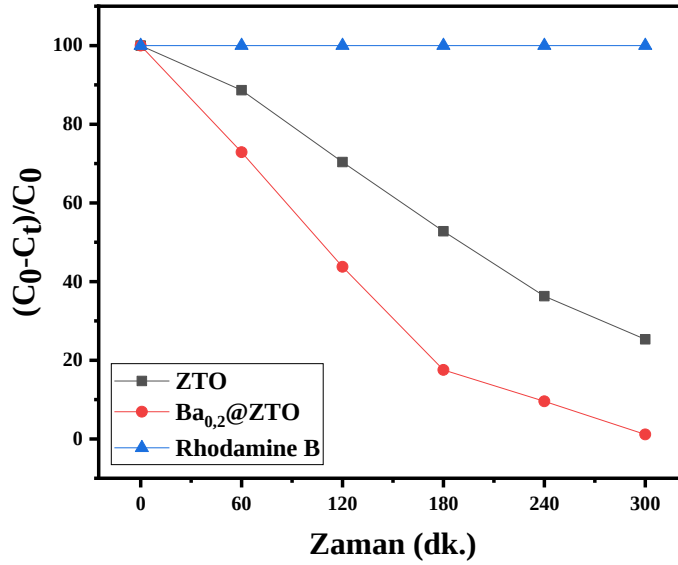
Şekil 4.18: UV ışığı altında Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarının yeniden kullanılabilirlik kabiliyeti.

Sentezlenen ZTO ve Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarının görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.19’da ZTO ve Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarını içeren RhB çözeltilerinin görünür ışık altında bozunmasının gerçek zamanlı UV-VIS absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere ZTO nanoparçacıkları, RhB’yi 540 dk’da bozarken Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıkları 300 dk’da bozmuştur.



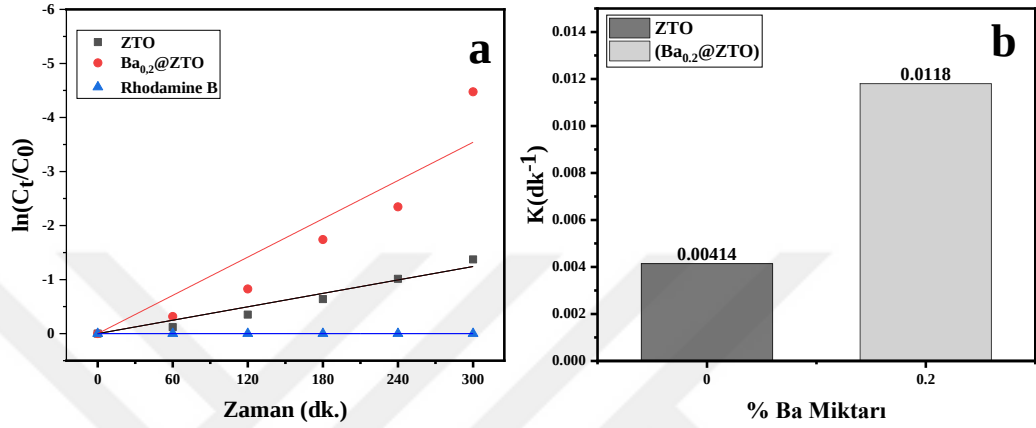
Şekil 4.19: ZTO, Ba_{0.2}@ZTO nanoparçacıklarını içeren RhB çözeltilerinin görünür ışık altında bozunmasının gerçek zamanlı UV-VIS absorpsiyon spektrumları ve RhB'nin zamana bağlı olarak bozunmasını gösteren dijital resimleri

Fotokatalitik bozunma oranı, 4.8 denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. ZTO ve Ba_{0.2}@ZTO nanoparçacıkları 300 dk boyunca görünür ışık altında RhB boyasını sırasıyla % 74,67 ve % 98,86 oranında bozmuştur (Şekil 4.20).



Şekil 4.20: ZTO ve Ba_{0.2}@ZTO varlığında RhB boyasının 300 dk görünür ışık altında bozunma oranları.

ZTO, Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarının görünür ışık altında fotokatalitik verimini daha detaylı incelemek için kinetik parametreler ve reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (Şekil 4.21 a-b). Şekilden anlaşılacağı üzere ZTO nanoparçacıklarının Ba katkısı ile beraber görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesi iyileştirilmiştir.



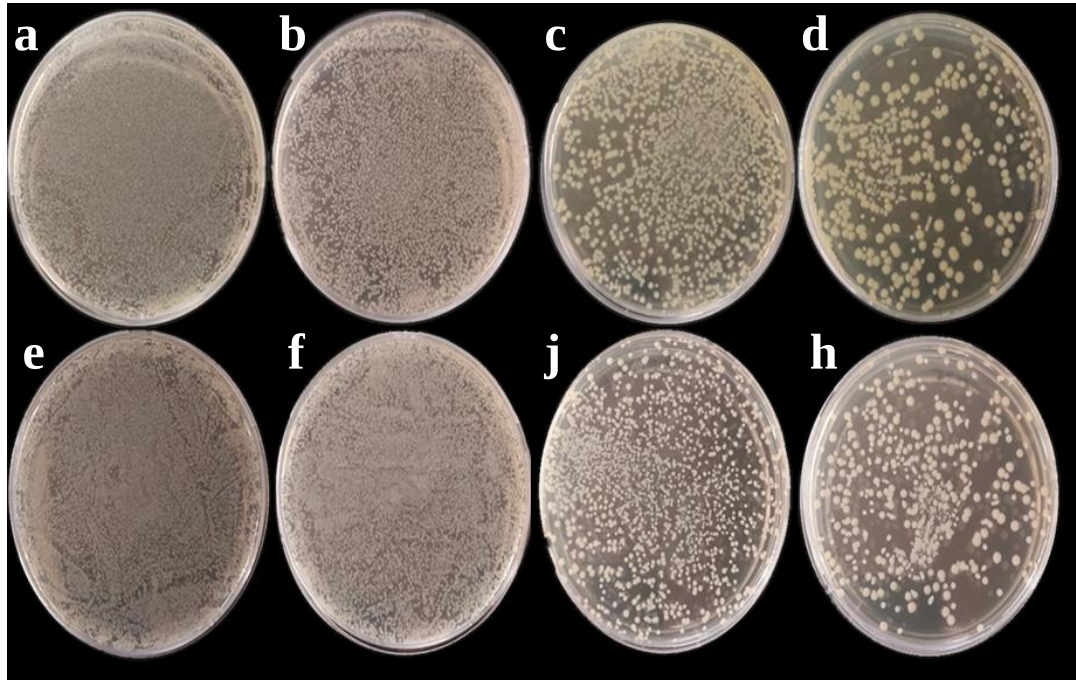
Şekil 4.21: ZTO, Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıklarının a) kinetik parametreleri ve b) reaksiyon hız sabitleri.

Sentezlenen ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının fotokatalitik aktiviteleri değerlendirildiğinde hem UV hem de görünür ışık altında Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıkları saf Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarına göre daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Nanoparçacıklarda oluşan kusurların fotokatalitik aktiviteyi güçlü bir şekilde etkilediği rapor edilmiştir (Firooz ve diğerleri, 2010). Katkılama ile beraber nanoparçacıkların urbach enerjisi de artmıştır. Bu da yapıda oluşan kusurların arttığını göstermektedir. Kusurların artması, Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının saf Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarından daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermesine sebep olduğu düşünülmektedir. Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıkları arasında % 0,2 Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıkları UV ışığı altında % 99,04 oranı ile en yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının SEM'den elde edilen parçacık boyutları sırasıyla, 127,97, 97,81, 83,81, 109,08 ve 115,46 nm'dir. Daha küçük parçacık boyutu, spesifik yüzey alanını arttırmaktadır. Dolayısıyla fotojenere yük taşıyıcıların reaktif oksijen türlerini oluşturmak üzere absorbe edilen moleküllerle reaksiyona girebildiği aktif yüzey alanlarının sayısını da arttırmaktadır (Dodd ve diğerleri, 2006). Böylece

fotokatalitik aktivite artmaktadır. Bu da daha küçük parçacık boyutuna sahip $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarının yüksek fotokatalitik aktivitesini açıklamaktadır. Nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesini etkileyen en önemli faktörlerden bir diğeri de rekombinasyon oranıdır (Hu ve diğerleri, 2017). Katkılama yapıldığında katkı maddesi, bir elektron havuzu görevi görebilir, böylece e^-/h^+ çiftlerinin hızlı rekombinasyonunu önler ve oluşturulan elektronların ve boşlukların radikalleri oluşturmak üzere su molekülleri ve hidroksil iyonları ile reaksiyona girmesine izin verir (Koppala ve diğerleri, 2019; Fauzia ve diğerleri, 2021). PL analizinde gösterildiği gibi, Ba katkısı ile beraber Zn_2SnO_4 nanoyapılarının rekombinasyon oranı azaltılmıştır. En düşük rekombinasyon $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoyapılarında gözlemlenmiştir. Bu düşük rekombinasyon oranı $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarının yüksek fotokatalitik aktivite göstermesine yol açmıştır. Aynı zamanda Ba miktarı % 0,3 ve % 0,4'e yükseldiğinde fotokatalitik aktivitede bir azalma saptanmıştır. Azalan fotokatalitik aktivite, katkı oranının artmasıyla birlikte yük taşıyıcıların rekombinasyon merkezleri olarak davranan oksijen boşluklarının veya Ba^{+2} iyonlarının artmasından kaynaklı olabilir. Birçok çalışma, kusurların metal oksitlerin fotokatalitik aktivitelerini etkilediğini bildirmiştir. En önemli kusur tipi, oksijen boşluklarıdır. Oksijen boşluklarının oluşmasıyla, orijinal oksijen atomunun konumunda bir boşluk oluşur, böylece çevreleyen atomlar yeniden düzenlenir (Aschauer ve diğerleri, 2010; Setvin ve diğerleri, 2013). Aynı zamanda değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki donör seviyesini oluştururlar (Schmidt-Mende ve diğerleri, 2007). Bu durum, hem UV hem de görünür ışık altında metal oksitlerin fotokatalitik aktivitesini artırır (Bai ve diğerleri, 2013; Lv ve diğerleri, 2013). Bunun dışında oksijen boşlukları, fotojenere elektron boşluk çiftlerinin oluşmasını ve göçünü de etkiler (Hu ve diğerleri, 2020). Böylece reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu destekleyerek fotokatalitik aktiviteyi artırır. Raman spektrumunda gözlemlenen kaymalar yapı içerisinde oluşan oksijen boşluklarından kaynaklı olabilir. Bu da Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına göre daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemesine izin vermiş olabilir. Ancak katkı miktarı daha da artırıldığında yapıda oluşan oksijen boşluklarının fazla olması, rekombinasyon merkezleri olarak davranarak ROS üretiminin azalmasına yol açmış olabilir. Dolayısıyla % 0,3 ve % 0,4 Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesinin azalmasına yol açmıştır.

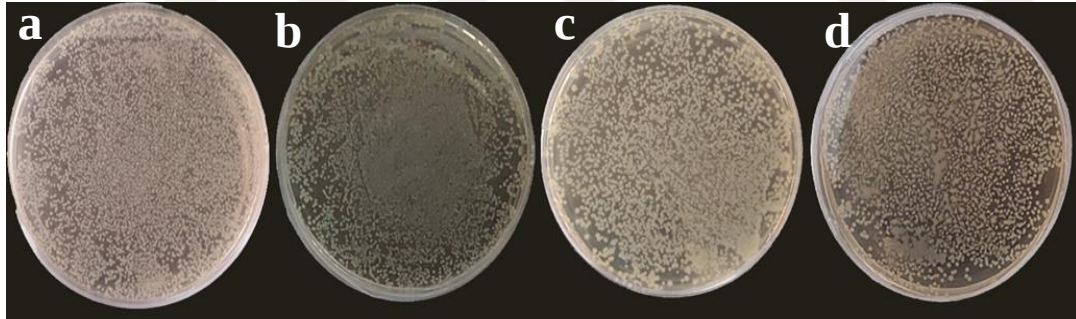
4.3 Saf ve Ba Katkılı Nanoparçacıklarının Antibakteriyel Aktivitesi

Staphylococcus aureus (*S. aureus*) ve *Escherichia coli* (*E. coli*), yoğun bakım ve ameliyathane gibi ortamlarda hastane enfeksiyonlarına neden olan en yaygın patojenler olarak rapor edilmiştir (Toval ve diğerleri, 2014; Taylor ve Unakal, 2021). Bununla birlikte, bu patojenlerde gelişen antibiyotik direncinin yüksek olması, günümüzde kullanılan antibiyotiklere karşı dirençli bu bakterilerden kaynaklı enfeksiyonların tedavisini çok zor, bazı durumlarda ise imkânsız hale getirmektedir. Bu nedenle yaygın bir şekilde kullanılan antibiyotiklere alternatif olarak yeni antibakteriyel ajanlar geliştirmek bir zorunluluk olarak önümüze çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının, *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitesi değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılacak bakterinin konsantrasyonunu belirlemek için bakteri solüsyonları 10^{-6} 'ya kadar seyreltilmiştir. Şekil 4.22'de 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} ve 10^{-6} CFU/mL'ye kadar seyreltilmiş bakterilerin ekim sonrası görüntüleri gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda 10^{-4} oranında seyreltilmiş bakteri solüsyonları kullanılmıştır. Çünkü 10^{-3} 'te bakterinin yoğunluğu çok yüksektir. Bunun yanı sıra 10^{-5} ve 10^{-6} oranında seyreltilmiş solüsyonlar bakteri yoğunluğunun az olması nedeniyle antibakteriyel aktivitenin tespitini zorlaştırmaktadır.



Şekil 4.22: *E. coli*; a) 10^{-3} , b) 10^{-4} , c) 10^{-5} , d) 10^{-6} CFU/mL, *S. aureus*; e) 10^{-3} , f) 10^{-4} , j) 10^{-5} ve h) 10^{-6} CFU/mL oranında seyreltmeden sonra ekim sonuçları.

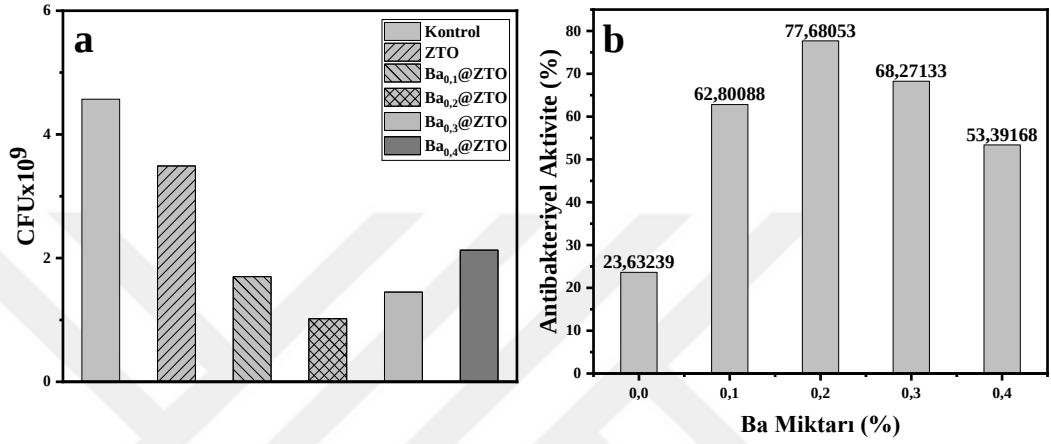
Kullanılacak katalizörün miktarını belirlemek için bakteri çözeltileri 1 mg/mL konsantrasyonunda 500, 1000 ve 2000 μL ZTO nanoparçacıkları ile muamele edilmiştir. Şekil 4.23'de gösterildiği gibi ZTO'nun miktarının 1000 μL 'ye kadar yükseltildiğinde bakteriyi yok etme kabiliyeti artarken miktarın daha da artırıldığında (2000 μL) ZTO'nun antibakteriyel aktivitesinde bir azalma gözlemlenmiştir. Zn_2SnO_4 gibi oksit bazlı yarı iletkenlerin antibakteriyel aktivitesi, genellikle fotokatalitik aktivitesi sonucu üretilen reaktif oksijen türlerine (ROS) bağlıdır (Kumar ve diğerleri, 2021). Bu yarı iletkenler ışık altında ROS üretir, üretilen ROS, mikrobiyal hücre zarında oksidatif strese neden olur ve sonuçta hücrelerin ölümüne yol açar. Yarı iletken katalizör miktarı belli bir konsantrasyondan sonra fotokatalitik aktivitesi azalır. Çünkü katalizör miktarı artırıldığında nanoparçacıkların aglomerasyonunu artırarak ışığın penetrasyon derinliğini azaltır ve ışık saçılma etkisini artırır (Ahmad ve diğerleri, 2021). Böylece daha az uyarılmış elektron ve boşluk oluşumuna yol açarak üretilen ROS miktarını azaltır. Bu da antibakteriyel aktivitenin azalmasına neden olur. ZTO'nun en iyi antibakteriyel aktivitesi 1000 μL 'de elde edildiğinden dolayı deneysel çalışmalar 1000 μL ile devam edilmiştir.



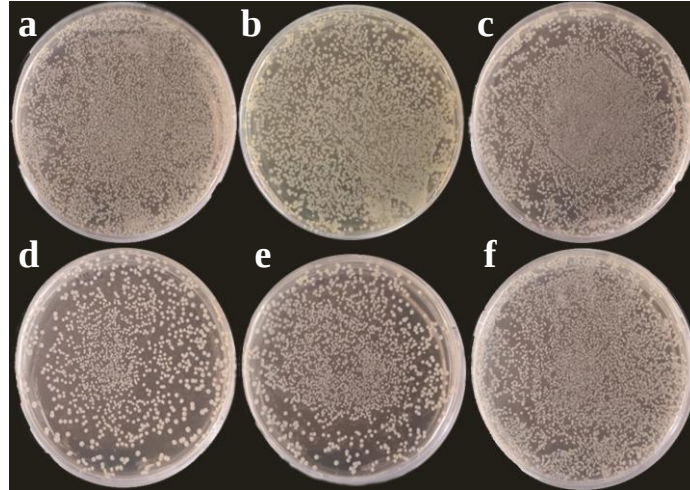
Şekil 4.23: ZTO'nun mikarına bağlı olarak *E. coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitesi
a) kontrol, b) 500 μL , c) 1000 μL ve d) 2000 μL .

Sentezlenen nanoparçacıkların *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel aktiviteleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.24 (a)'da hesaplanan koloni oluşturma birimleri gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları ile muamele edilen bakteri çözeltilerinde saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına kıyasla daha az canlı bakteri kolonisi bulunmaktadır. Bu da Ba katkısıyla beraber Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının antibakteriyel aktivitesinin arttığını göstermektedir. Şekil 4.24 (b)'de ise ZTO, $\text{Ba}_{0,1}@ZTO$, $\text{Ba}_{0,2}@ZTO$, $\text{Ba}_{0,3}@ZTO$ ve $\text{Ba}_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarının *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel aktivite yüzdesi

gösterilmiştir. Elde edilen antibakteriyel aktivite yüzdeleri sırasıyla % 23,6, % 62,8, % 77,6, % 68,2 ve % 53,3'tür. ZTO, Ba_{0,1}@ZTO, Ba_{0,2}@ZTO, Ba_{0,3}@ZTO ve Ba_{0,4}@ZTO nanoparçacıklarının *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi Şekil 4.25'de gösterilmektedir. Petri görüntülerinden anlaşılacağı üzere Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıkları arasında Ba_{0,2}@ZTO nanoparçacıkları en iyi antibakteriyel aktivite sergilemiştir.



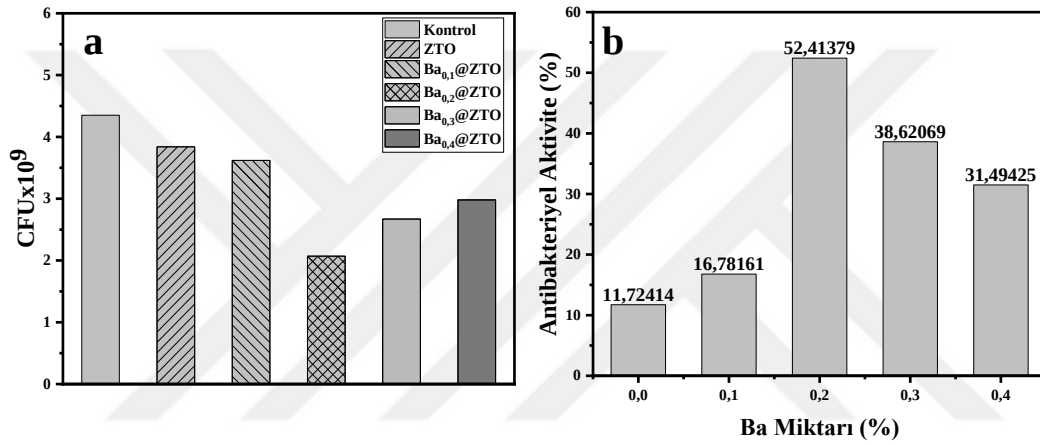
Şekil 4.24: a) Saf ve katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarına maruz bırakılan *E. coli* bakterilerinin koloni oluşturma birimleri ve b) nanoparçacıkların antibakteriyel aktivite yüzdeleri.



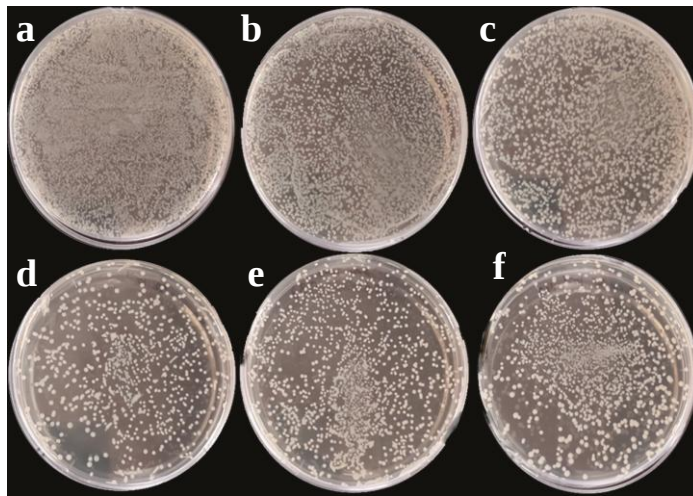
Şekil 4.25: Saf ve Ba katkılı Zn₂SnO₄ nanoparçacıklarının *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi a) kontrol, b) ZTO, c) Ba_{0,1}@ZTO, d) Ba_{0,2}@ZTO, e) Ba_{0,3}@ZTO ve f) Ba_{0,4}@ZTO.

Şekil 4.26 (a)'da *S. aureus* bakterisi için hesaplanan koloni oluşturma birimleri gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere canlı bakteri koloni sayısı, Ba katkılı

Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları ile muamele edilen bakteri çözeltilerinde saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları ile muamele edilen çözeltilere göre daha azdır. Şekil 4.26 (b)'de ise ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarının *S. aureus* bakterisine karşı antibakteriyel aktivite yüzdesi gösterilmektedir. Elde edilen antibakteriyel aktivite yüzdeleri sırasıyla % 11,72, % 16,78, % 52,41, % 38,62 ve % 31,49'dur. ZTO, $Ba_{0,1}@ZTO$, $Ba_{0,2}@ZTO$, $Ba_{0,3}@ZTO$ ve $Ba_{0,4}@ZTO$ nanoparçacıklarını *S. aureus* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi Şekil 4.27'de gösterilmiştir. *E. coli*'de olduğu gibi Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları arasında $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıkları en iyi antibakteriyel aktivite göstermiştir.



Şekil 4.26: a) Saf ve katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları ile muamele edilen *S. aureus* bakterilerinin koloni oluşturma birimleri ve b) nanoparçacıkların antibakteriyel aktivite yüzdeleri.



Şekil 4.27: Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının *S. aureus* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi a) kontrol, b) ZTO, c) $Ba_{0,1}@ZTO$, d) $Ba_{0,2}@ZTO$, e) $Ba_{0,3}@ZTO$ ve f) $Ba_{0,4}@ZTO$.

Şekillerden anlaşılacağı üzere Ba katkısı ile beraber Zn_2SnO_4 'ün antibakteriyel aktivitesi artırılmıştır. Aynı zamanda fotokatalitik aktivite ile uyumlu olarak en iyi antibakteriyel aktivite % 0,2 Ba katkısı ile sağlanmıştır. Zn_2SnO_4 'ün antibakteriyel aktivitesi reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimine bağlıdır. Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarında oksijen boşluklarının artması, antibakteriyel aktiviteye olumlu bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Pandimurugan ve Sankaranarayanan, 2021). Nanoparçacıklara ait PL ve raman spektrumları, Ba katkısı ile beraber ZTO nanoparçacıklarındaki oksijen boşluklarının arttığını göstermiştir. Oksijen boşluklarının artması, Ba katkılı ZTO nanoparçacıklarının ZTO nanoparçacıklarına göre daha yüksek ROS üretimine yol açarak antibakteriyel aktivitesinin artmasına sebep olmuştur. $Ba_{0,2}@ZTO$ nanoparçacıklarının parçacık boyutu saf Zn_2SnO_4 ve diğer Ba katkılı Ba- Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına göre daha küçüktür. Antibakteriyel aktivitenin artması, daha küçük nanoparçacıklar tarafından sağlanan yüzey alanı/hacim oranına da bağlanabilir. Daha küçük parçacık boyutuna sahip nanoparçacıklar, yüksek yüzey alanı/hacim ilişkisinden dolayı daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği literatürdeki çalışmalarda bildirilmiştir (Padil ve Černík, 2013; Naqvi ve diğerleri, 2019). Literatürde Zn_2SnO_4 'ün antibakteriyel aktivitesi ile ilgili önerilen bir diğer neden ise Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarından Zn^{2+}/Sn^{4+} iyonlarının salınımıdır (Pandimurugan ve Sankaranarayanan, 2021). Salınan pozitif yüklü Zn^{2+}/Sn^{4+} iyonları, bakterinin hücre zarları ile temas eder ve elektrostatik olarak bağlanır. Böylece metal iyonları hücre zarına nüfuz ederek hücre zarı içindeki sülfidril gruplarıyla reaksiyona girer. Sonuç olarak sentetaz aktivitesi engellenir ve hücre bölünme yeteneklerini kaybederek bakterilerin hücre ölümüne yol açar (Pandimurugan ve Sankaranarayanan, 2021). Bu çalışmada da benzer bir mekanizma geçerli olabileceği düşünülmektedir.

Birçok çalışmada, gram (+) bakterilerinin antibakteriyel aktivite sergileyen NP'lere karşı daha dirençli olduğu rapor edilmiştir (Mukha ve diğerleri, 2013; Bhuyan ve diğerleri, 2015; Dinesh ve diğerleri, 2016). Bu çalışmada da Ba katkılı Zn_2SnO_4 'ün her iki bakteriye karşı sergilediği antibakteriyel aktivitesi değerlendirildiğinde, gram pozitif olan *S.aureus*'un gram negatif olan *E. coli*'ye kıyasla daha dirençli olduğu saptanmıştır. Gram-negatif *Escherichia coli* hücreleri, 1-3 µm kalınlığında bir lipopolisakkarit tabakası ve yaklaşık olarak 8 nm daha ince bir peptidoglikan tabakası ile kaplıdır. Bu nedenle, NP'lerden salınan iyonların hücreye girmesi

kolaydır (Slavin ve diğ erleri, 2017). Tersine, gram (+) *Staphylococcus aureus*, gram (-) bakteri tabakasından çok daha kalın bir peptidoglikan tabakasına (20-30 nm) sahiptir (Sharif ve diğ erleri, 2009). Bu gram pozitif peptidoglikan tabakası, teikoik ve teikoronik asitlere kovalent olarak bağlıdır. Nanoparçacıklar ve hücre duvarı arasındaki fiziksel etkileşim, gram (-) bakteriler için gram (+) bakterilerden daha zararlıdır, çünkü gram negatif bakteriler, gram pozitif bakterilerde bulunan ve koruyucu bir tabaka olarak görev yapan kalın peptidoglikan tabakasından yoksundur. (Slavin ve diğ erleri, 2017). Gram (-) bakterilerin nanoparçacıklara duyarlılığının bir başka olası nedeni, daha ince peptidoglikan tabakasına sahip olmasının yanı sıra, gram (-) bakterilerin negatif yüklü lipopolisakkarit molekülleri ile kaplanmasıdır. Negatif yüklü lipopolisakkarit moleküllerinin nanoparçacıklardan salınan pozitif iyonlara yüksek afinitesi, hücre içi hasara neden olan iyon alımına yol açar (Slavin ve diğ erleri, 2017).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında hidrotermal yöntemiyle sentezlenen saf ve molce % 0,1, % 0,2, % 0,3 ve % 0,4 oranında Ba ile katkılanmış Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının hem UV hem de görünür ışık altında fotokatalitik ve antibakteriyel aktiviteleri değerlendirilmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarında, sentezlenen saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarında herhangi bir ikincil faz oluşmadığı ve saf bir şekilde sentezlendiği gösterilmiştir. Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına ait raman spektrumları, Ba katkılanarak Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarındaki kusurların (özellikle oksijen boşlukları) arttığını göstermiştir. SEM görüntülerinden hesaplanan parçacık boyutları % 0,2 Ba katkı oranına kadar azalmıştır. Ancak % 0,3 ve % 0,4'lük yüksek Ba oranlarında parçacık boyutu tekrar artmıştır. Partikül boyutlarının azalması ve artması, sentezlenen nanoparçacıkların bant aralıklarında maviye ve kırmızıya kaymaya neden olmuştur. ZTO, $\text{Ba}_{0,1}@\text{ZTO}$, $\text{Ba}_{0,2}@\text{ZTO}$, $\text{Ba}_{0,3}@\text{ZTO}$ ve $\text{Ba}_{0,4}@\text{ZTO}$ nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için RhB boyası organik bir kirletici olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Ba katkısı ile beraber Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının UV ve görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesi iyileştirilmiştir. Katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının arasında UV ışığı altında en iyi fotokatalitik aktivite % 99,04 bozunma oranı ile % 0,2 Ba oranında sağlanmıştır. Görünür ışık altında da saf ve % 0,2 Ba oranında katkılanmış Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktiviteleri değerlendirildiğinde $\text{Ba}_{0,2}@\text{ZTO}$ nanoparçacıkları RhB boyasını % 98,86 oranında parçalarken saf ZTO nanoparçacıkları %74,67 oranında parçalamıştır. Artan bozunma oranı, küçük parçacık boyutuna sahip $\text{Ba}_{0,2}@\text{ZTO}$ nanoparçacıkları tarafından sağlanan ve fotokatalitik aktivitede önemli role sahip olan reaktif oksijen türlerinin üretimini artıran yüzey alanı/hacim oranından kaynaklı olabilir. Aynı zamanda Ba katkısı, Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının bant aralıklarında yeni enerji seviyelerini oluşturarak fotokatalitik aktivitede rolü büyük olan rekombinasyon oranını baskılamıştır. Rekombinasyon oranının baskılanması ile Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının

fotokatalitik aktivitesi artmıştır. Bu tez çalışmasında saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının antibakteriyel aktiviteleri hastane enfeksiyonlarına sebep olan *S. aureus* ve *E. coli* bakteri suşları kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre baryum katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıkları saf Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarına göre daha yüksek antibakteriyel aktivite göstermiştir. Fotokatalitik aktiviteye uyumlu olarak $\text{Ba}_{0,2}\text{@ZTO}$ nanoparçacıklarından hem *E. coli* hem de *S. aureus* bakterisine karşı en yüksek antibakteriyel aktivite elde edilmiştir. Bunun temel nedeninin $\text{Ba}_{0,2}\text{@ZTO}$ nanoparçacıklarının sahip olduğu küçük partikül boyutu olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada ilk defa Ba katkılanarak Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının UV ve görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesi artırılmıştır. Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesine bağlı olarak antibakteriyel aktivitesi de iyileştirilmiştir. Ayrıca Ba katkılanarak Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının zararlı UV ışığa ihtiyaç duymadan görünür ışık altında antibakteriyel aktivitesi önemli ölçüde artırılmıştır. Elde edilen bulguların ışığında Ba- Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının fotokatalitik çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılan TiO_2 gibi nanoparçacıklara alternatif olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Aynı zamanda sentezlenen bu nanoparçacıkların, bakterilerin yok edilmesinde bir antibakteriyel ajan olarak kullanılabileceği de belirlenmiştir. Saf ve Ba katkılı Zn_2SnO_4 nanoparçacıklarının enerji seviyelerinin belirlenerek fotokatalitik mekanizmaların detaylı olarak araştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda sentezlenen nanoparçacıkların antibakteriyel aktivitesinin daha iyi anlaşılması için de bakteri yapısında meydana gelen değişimlerin incelenmesi gerektiği kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmad, I., Shukrullah, S., Ahmad, M., Ahmed, E., Naz, M. Y., Akhtar, M. S., ... Hussain, I. (2021). Effect of Al doping on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles decorated on CNTs and graphene: Solvothermal synthesis and study of experimental parameters. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 123, 105584. doi:10.1016/j.mssp.2020.105584
- Akir, S., Barras, A., Coffinier, Y., Bououdina, M., Boukherroub, R., Omrani, A. D. (2016). Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. *Ceramics International*, 42(8), 10259-10265. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.153
- Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Baqer, A. A., Shaari, A. H., Saion, E. (2018). Thermal calcination-based production of SnO₂ nanopowder: an analysis of SnO₂ nanoparticle characteristics and antibacterial activities. *Nanomaterials*, 8(4), 250. doi:10.3390/nano8040250
- Ali Baig, A. B., Rathinam, V., Palaninathan, J. (2020). Fabrication of Zr-doped SnO₂ nanoparticles with synergistic influence for improved visible-light photocatalytic action and antibacterial performance. *Applied Water Science*, 10(2), 1-12. doi: 10.1007/s13201-019-1119-1
- Ali, M. B., Nasser, R., Alshahrani, S. M., Al-Shamiri, H. A., Elgammal, B., Elhouichet, H. (2021). Synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic activity of transition metals doped ZTO nanoparticles. *Ceramics International*, 47(23), 32882-32890. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.185
- Alivisatos, A. P. (1996). Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *science*, 271(5251), 933-937. doi: 10.1126/science.271.5251.933
- Alnuaimi, M. M., Rauf, M. A., Ashraf, S. S. (2007). Comparative decoloration study of Neutral Red by different oxidative processes. *Dyes and Pigments*, 72(3), 367-371. doi: 10.1016/j.dyepig.2005.09.020
- An, B., Ru, Q., Hu, S., Song, X., Chen, C. (2015). Enhanced electrochemical performance of nanomilling Co₂SnO₄/C materials for lithium ion batteries. *Ionics*, 21(9), 2485-2493. doi:10.1007/s11581-015-1437-8
- Applerot, G., Lellouche, J., Lipovsky, A., Nitzan, Y., Lubart, R., Gedanken, A., Banin, E. (2012). Understanding the antibacterial mechanism of CuO nanoparticles: revealing the route of induced oxidative stress. *Small*, 8(21), 3326-3337. doi:10.1002/sml.201200772
- Armentano, I., Arciola, C. R., Fortunati, E., Ferrari, D., Mattioli, S., Amoroso, C. F., ... Visai, L. (2014). The interaction of bacteria with engineered nanostructured polymeric materials: a review. *The Scientific World Journal*, 2014. doi: 10.1155/2014/410423

- Arora, I. ve Kumar, P. (2020). Enhancement of Mn^{2+} contributions on improvement of electrical characteristics for sol-gel deposited $Zn_{2-x}Mn_xSnO_4$ nanostructured films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(15), 12725-12734 doi: 10.1007/s10854-020-03824-7
- Arora, I. ve Sharma, P. K. (2021). Structure-property correlations in sol-gel spin coated $Zn_{2-x}Cd_xSnO_4$ nanostructured films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(20), 24980-24989. doi: 10.1007/s10854-021-06956-6
- Aschauer, U., Chen, J., Selloni, A. (2010). Peroxide and superoxide states of adsorbed O_2 on anatase TiO_2 (101) with subsurface defects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(40), 12956-12960. doi: 10.1039/c0cp00116c
- Ayesha, B., Jabeen, U., Naeem, A., Kasi, P., Malghani, M. N. K., Khan, S. U., Akhtar, J., Aamir, M. (2020). Synthesis of zinc stannate nanoparticles by sol-gel method for photocatalysis of commercial dyes. *Results in Chemistry*, 2, 100051. doi: 10.1016/j.rechem.2020.100023
- Azad, K. ve Gajanan, P. (2017). Photodegradation of methyl orange in aqueous solution by the visible light active $Co:La:TiO_2$ nanocomposite. *Chemical Sciences Journal*, 164. doi: 10.4172/2150-3494.1000164
- Aziz, F. F. A., Jalil, A. A., Hassan, N. S., Fauzi, A. A., Azami, M. S., Jusoh, N. W. C., Jusoh, R. (2022). A review on synergistic coexisting of pollutants for efficient photocatalytic reaction in wastewater remediation. *Environmental Research*, 112748. doi: 10.1016/j.envres.2022.112748
- Bai, X., Wang, L., Zong, R., Lv, Y., Sun, Y., Zhu, Y. (2013). Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization. *Langmuir*, 29(9), 3097-3105. doi:10.1021/la4001768
- Bamba, D., Atheba, P., Robert, D., Trokourey, A., Dongui, B. (2008). Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters*, 6(3), 163-167. doi: 10.1007/s10311-007-0118-x
- Baruah, S. ve Dutta, J. (2011). Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis. *Science and technology of advanced materials*. 12(1), 013004. doi: 10.1088/1468-6996/12/1/013004
- Baylan, E., Ayşe, C. U. L. U., Yıldırım, M., Öztürk, T., Sönmezoglu, S., yıldırım, O. A. (2019). Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Çinko Stannat (Zn_2SnO_4) Nanoparçacıkların Fotokatalitik Performanslarının İncelenmesi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(3), 645-653. doi: 10.36306/konjes.613888
- Besinis, A., De Peralta, T., Handy, R. D. (2014). The antibacterial effects of silver, titanium dioxide and silica dioxide nanoparticles compared to the dental disinfectant chlorhexidine on *Streptococcus mutans* using a suite of bioassays. *Nanotoxicology*, 8(1), 1-16. doi: 10.3109/17435390.2012.742935
- Bhatnagar, A., Minocha, A. K. (2006). Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water—A review. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13(3), 203-217.
- Bhuyan, T., Mishra, K., Khanuja, M., Prasad, R., Varma, A. (2015). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Azadirachta indica* for antibacterial and

- photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 32, 55-61. doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.053
- Bi, W., Ye, C., Xiao, C., Tong, W., Zhang, X., Shao, W., Xie, Y. (2014). Spatial location engineering of oxygen vacancies for optimized photocatalytic H₂ evolution activity. *Small*, 10(14), 2820-2825. doi:10.1002/sml.201303548
- Bora, T., Al-Hinai, M. H., Al-Hinai, A. T., Dutta, J. (2015). Phase transformation of metastable ZnSnO₃ upon thermal decomposition by in-situ temperature-dependent raman spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(12), 4044-4049. doi: 0.1111/jace.13791
- Catalá, A. (2006). An overview of lipid peroxidation with emphasis in outer segments of photoreceptors and the chemiluminescence assay. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 38(9), 1482-1495. doi: 10.1016/j.biocel.2006.02.010
- Centers for Disease Control and Prevention, More People in the United States Dying from Antibiotic-Resistant Infections than Previously Estimated. <https://www.cdc.gov/media/releases/2019/p1113-antibiotic-resistant.html>. Son erişim tarihi: 17 Ocak 2022.
- Cha, S. H., Hong, J., McGuffie, M., Yeom, B., VanEpps, J. S., Kotov, N. A. (2015). Shape-dependent biomimetic inhibition of enzyme by nanoparticles and their antibacterial activity. *ACS Nano*, 9(9), 9097-9105. doi: 10.1021/acsnano.5b03247
- Chan, B. K., Abedon, S. T., Loc-Carrillo, C. (2013). Phage cocktails and the future of phage therapy. *Future Microbiology*, 8(6), 769-783. doi: 10.2217/fmb.13.47
- Chen, Y. F., Lee, C. Y., Yeng, M. Y., Chiu, H. T. (2003). The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders. *Journal of Crystal Growth*, 247(3-4), 363-370. doi: 10.1016/S0022-0248(02)01938-3
- Choi, O. ve Hu, Z. (2008). Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4583-4588. doi: 10.1021/es703238h
- Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M. R. (2002). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51), 13669-13679. doi:10.1021/j100102a038
- Choudhury, B., Dey, M., Choudhury, A. (2013). Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles. *International Nano Letters*, 3(1), 1-8. doi: 10.1186/2228-5326-3-25
- Cotter, P. D., Ross, R. P., Hill, C. (2013). Bacteriocins—a viable alternative to antibiotics?. *Nature Reviews Microbiology*, 11(2), 95-105. doi: 10.1038/nrmicro2937
- Cui, L., Chen, P., Chen, S., Yuan, Z., Yu, C., Ren, B., Zhang, K. (2013). In situ study of the antibacterial activity and mechanism of action of silver nanoparticles by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 85(11), 5436-5443. doi: 10.1021/ac400245j
- Dinesh, S., Barathan, S., Premkumar, V. K., Sivakumar, G., Anandan, N. (2016). Hydrothermal synthesis of zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanoparticles and its

- application towards photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(9), 9668–9675. doi:10.1007/s10854-016-5027-y
- 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. doi:10.1016/j.msec.2014.08.031
- Dodd, A. C., McKinley, A. J., Saunders, M., Tsuzuki, T. (2006). Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(1), 43-51. doi: 10.1007/s11051-005-5131-z
- Esterbauer, H., Schaur, R. J., Zollner, H. (1991). Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Radical Biology and Medicine*, 11(1), 81-128. doi: 10.1016/0891-5849(91)90192-6
- Fakhrzad, M., Navidpour, A. H., Tahari, M., Abbasi, S. (2019). Synthesis of Zn_2SnO_4 nanoparticles used for photocatalytic purposes. *Materials Research Express*, 6(9), 095037. doi:10.1088/2053-1591/ab2eb5
- Fauzia, V., Yudianta, A., Yulizar, Y., Dwiputra, M. A., Roza, L., Soegihartono, I. (2021). The impact of the Au/Ag ratio on the photocatalytic activity of bimetallic alloy AuAg nanoparticle-decorated ZnO nanorods under UV irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 154, 110038. doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110038
- Feynman, R. (1991). There's plenty of room at the bottom. *Science*, 254, 1300-1301.
- Firooz, A. A., Mahjoub, A. R., Khodadadi, A. A., Movahedi, M. (2010). High photocatalytic activity of Zn_2SnO_4 among various nanostructures of $\text{Zn}_{2x}\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ prepared by a hydrothermal method. *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 735-739. doi:10.1016/j.cej.2010.09.052
- Foletto, E. L., Simões, J. M., Mazutti, M. A., Jahn, S. L., Muller, E. I., Pereira, L. S. F., de Moraes Flores, E. M. (2013). Application of Zn_2SnO_4 photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. *Ceramics International*, 39(4), 4569-4574. doi:10.1016/j.ceramint.2012.11.053
- Fu, G., Chen, H., Chen, Z., Zhang, J., Kohler, H. (2002). Humidity sensitive characteristics of $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-LiZnVO}_4$ thick films prepared by the sol-gel method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2-3), 308-312. doi: 10.1016/S0925-4005(01)00971-6
- Fujishima, A. ve Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38 doi: 10.1038/238037a0
- Gao, H., Yang, H., Yang, G., Wang, S. (2018). Effects of oxygen vacancy and sintering temperature on the photoluminescence properties and photocatalytic activity of CeO_2 nanoparticles with high uniformity. *Materials Technology*, 33(5), 321-332. doi: 10.1080/10667857.2018.1438222
- Girotti, A. W. (1998). Lipid hydroperoxide generation, turnover, and effector action in biological systems. *Journal of Lipid Research*, 39(8), 1529-1542. doi: 10.1016/S0022-2275(20)32182-9
- Gnanamoorthy, G., Ramar, K., Padmanaban, A., Yadav, V. K., Suresh Babu, K., Karthikeyan, V., Narayanan, V. (2020). Implementation of ZnSnO_3 nanosheets

- and their RE (Er, Eu, and Pr) materials: Enhanced photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*. 31(3), 1209-1219. doi:10.1016/j.appt.2019.12.028
- Goktas, S. ve Goktas, A. (2021). A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 863, 158734. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158734
- Goswami, M. (2020). Enhancement of photocatalytic activity of synthesized Cobalt doped Zinc Oxide nanoparticles under visible light irradiation. *Optical Materials*, 109, 110400. doi: 10.1016/j.optmat.2020.110400
- Gou, H., Zhang, J., Li, Z., Wang, G., Gao, F., Ewing, R. C., Lian, J. (2011). Energetic stability, structural transition, and thermodynamic properties of ZnSnO₃. *Applied Physics Letters*, 98(9), 091914. doi: 10.1063/1.3562013
- Guan, R., Wang, L., Wang, D., Li, K., Tan, H., Chen, Y., ... Sun, Z. (2022). Boosting Photocatalytic Hydrogen Production via Enhanced Exciton dissociation in Black Phosphorus Quantum Dots/TiO₂ Heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, 135138. doi: 10.1016/j.cej.2022.135138
- Guo, R., Tian, R., Shi, D., Li, H., Liu, H. (2019). S-Doped ZnSnO₃ Nanoparticles with narrow band gaps for photocatalytic wastewater treatment. *ACS Applied Nano Materials*, 2(12), 7755-7765. doi: 10.1021/acsanm.9b01804
- Gupta, S. M. ve Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639-1657. doi: 10.1007/s11434-011-4476-1
- Gutteridge, J. M. (1995). Lipid peroxidation and antioxidants as biomarkers of tissue damage. *Clinical chemistry*, 41(12), 1819-1828. doi: 10.1093/clinchem/41.12.1819
- Hanaor, D. A. ve Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855-874. doi: 10.1007/s10853-010-5113-0
- Handore, K., Bhavsar, S., Horne, A., Chhattise, P., Mohite, K., Ambekar, J., ... Chabukswar, V. (2014). Novel green route of synthesis of ZnO nanoparticles by using natural biodegradable polymer and its application as a catalyst for oxidation of aldehydes. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 51(12), 941-947. doi: 10.1080/10601325.2014.967078
- Hashemi, T., Al-Allak, H. M., Illingsworth, J., Brinkman, A. W. ve Woods, J. 1990. Sintering behaviour of zinc stannate. *Journal of Materials Science Letters*, 9(7), 776-778. doi: 10.1007/BF00720155
- Hoseinzadeh, E., Makhdoumi, P., Taha, P., Hossini, H., Stelling, J., Amjad Kamal, M. (2017). A review on nano-antimicrobials: metal nanoparticles, methods and mechanisms. *Current Drug Metabolism*, 18(2), 120-128. doi: 10.2174/1389200217666161201111146.
- Hosseinpour-Mashkani, S. S., Hosseinpour-Mashkani, S. S. ve Sobhani-Nasab, A. (2016). Synthesis and characterization of rod-like CaMoO₄ nanostructure via free surfactant sonochemical route and its photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), 4351-4355. doi:10.1007/s10854-016-4303-1

- Hu, J., Li, J., Cui, J., An, W., Liu, L., Liang, Y., Cui, W. (2020). Surface oxygen vacancies enriched FeOOH/Bi₂MoO₆ photocatalysis-fenton synergy degradation of organic pollutants. *Journal of hazardous materials*, 384, 121399.
- Hu, Q. R., Jiang, P., Xu, H., Zhang, Y., Wang, S. L., Jia, X., Tang, W. H. (2009). Synthesis and photoluminescence of Zn₂SnO₄ nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1-2), 25–27. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.057
- Hu, X., Hao, H., Guo, W., Jin, S., Li, H., Hou, H., Liu, G. (2017). Hydrothermal synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity of Co-doped Zn₂SnO₄ nanoparticles. *Chemical Physics*, 490, 38–46. doi:10.1016/j.chemphys.2017.04.001
- Huang, N., Shu, J., Wang, Z., Chen, M., Ren, C., Zhang, W. (2015). One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 919-929. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.039
- Huang, Z., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L., Jacoby, W. A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(2-3), 163-170. doi: 10.1016/S1010-6030(99)00205-1
- Huh, A. J. ve Kwon, Y. J. (2011). “Nanoantibiotics”: a new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. *Journal of Controlled Release*, 156(2), 128-145. doi: 10.1016/j.jconrel.2011.07.002
- Ivask, A., ElBadawy, A., Kaweeteerawat, C., Boren, D., Fischer, H., Ji, Z., ... Godwin, H. A. (2014). Toxicity mechanisms in Escherichia coli vary for silver nanoparticles and differ from ionic silver. *ACS Nano*, 8(1), 374-386. doi: 10.1021/nn4044047
- Jahnke, J. P., Cornejo, J. A., Sumner, J. J., Schuler, A. J., Atanassov, P., Ista, L. K. (2016). Conjugated gold nanoparticles as a tool for probing the bacterial cell envelope: the case of Shewanella oneidensis MR-1. *Biointerphases*, 11(1), 011003. doi: 10.1116/1.4939244
- Jain, S., Shah, A. P., Shimpi, N. G. (2020). An efficient photocatalytic degradation of organic dyes under visible light using zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanorods prepared by microwave irradiation. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 21, 100410. doi: 10.1016/j.nanoso.2019.100410
- Janisch, R., Gopal, P., Spaldin, N. A. (2005). Transition metal-doped TiO₂ and ZnO—present status of the field. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(27), R657. doi: 10.1088/0953-8984/17/27/R01
- Jeronsia, J. E., Joseph, L. A., Jaculine, M. M., Vinosha, P. A., Das, S. J. (2016). Hydrothermal synthesis of zinc stannate nanoparticles for antibacterial applications. *Journal of Taibah University for Science*, 10(4), 601-606. doi:10.1016/j.jtusci.2015.12.003
- Jia, T., Fu, F., Long, F., Min, Z., Zhao, J., Chen, J., Li, J. (2016). Synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity of Zn₂SnO₄/C nanocomposites with truncated octahedron morphology. *Ceramics International*, 42(12), 13893-13899. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.199

- Joseph, J., Saseendran, S. B., Achary, S. R., Sukumaran, A. A., Jayaraj, M. K. (2019, July). Zinc stannate flakes for optoelectronic and antibacterial applications. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2115, No. 1, p. 030026). AIP Publishing LLC.
- Junploy, P., Thongtem, S., Thongtem, T. (2013). Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO_3 produced by a cyclic microwave radiation. *Superlattices and Microstructures*, 57, 1-10. doi:10.1016/j.spmi.2013.01.008
- Kadouri, D. E., To, K., Shanks, R. M., Doi, Y. (2013). Predatory bacteria: a potential ally against multidrug-resistant Gram-negative pathogens. *Plos One*, 8(5), e63397. doi: 10.1371/journal.pone.0063397
- Kanner, J., German, J. B., Kinsella, J. E., Hultin, H. O. (1987). Initiation of lipid peroxidation in biological systems. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 25(4), 317-364. doi: 10.1080/10408398709527457
- Karakoti, A. S., Hench, L. L., Seal, S. (2006). The potential toxicity of nanomaterials—the role of surfaces. *JOM*, 58(7), 77-82. doi: 10.1007/s11837-006-0147-0
- Keles, E., Yildirim, M., Öztürk, T., Yildirim, O. A. (2020). Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate: tin oxide ($\text{ZTO}:\text{SnO}_2$) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 110, 104959. doi:10.1016/j.mssp.2020.104959
- Khan, M. N ve Dutta, J. (2015). Comparison of photocatalytic activity of zinc stannate particles and zinc stannate/zinc oxide composites for the removal of phenol from water, and a study on the effect of pH on photocatalytic efficiency. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36, 124-133. doi: 10.1016/j.mssp.2015.03.011
- Kheiri, S., Liu, X., Thompson, M. (2019). Nanoparticles at biointerfaces: Antibacterial activity and nanotoxicology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 184, 110550. doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.110550
- Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Cho, M. H. (2007). Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3(1), 95-101. doi: 10.1016/j.nano.2006.12.001
- Kim, M. J., Kim, S. H., Park, H. Y., Huh, Y. D. (2011). Morphological evolution of Ag_2O microstructures from cubes to octapods and their antibacterial activities. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32(10), 3793-3795. doi: 10.5012/bkcs.2011.32.10.3793
- Koppala, S., Xia, Y., Zhang, L., Peng, J., Chen, Z., Xu, L. (2019). Hierarchical ZnO/Ag nanocomposites for plasmon-enhanced visible-light photocatalytic performance. *Ceramics International*, 45(12), 15116-15121. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.252
- Kumar, A. ve Pandey, G. (2017). A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Science & Engineering International Journal*, 1(3), 1-10. doi: 10.15406/mseij.2017.01.00018
- Kumar, S., Sivakumar, K. K., Mohammed, K. S., Gutu Ofgaa, T. G. (2021). Antibacterial and Optical Activities of Microwave Aided Zn_2SnO_4 Nanorods.

- Laha, D., Pramanik, A., Laskar, A., Jana, M., Pramanik, P., Karmakar, P. (2014). Shape-dependent bactericidal activity of copper oxide nanoparticle mediated by DNA and membrane damage. *Materials Research Bulletin*, 59, 185-191. doi:10.1016/j.materresbull.2014.06.024
- Laid, N., Bouanimba, N., Zouaghi, R., Sehili, T. (2016). Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts. *Desalination and Water Treatment*, 57(41), 19357-19373. doi: 10.1080/19443994.2015.1099470
- Lakshmi, K. D., Rao, T. S., Padmaja, J. S., Raju, I. M., Kumar, M. R. (2019). Structure, photocatalytic and antibacterial activity study of Mesoporous Ni and S co-doped TiO₂ nano material under visible light irradiation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(7), 1630-1641. doi:10.1016/j.cjche.2018.11.001
- Lan, Y., Lu, Y., Ren, Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2(5), 1031-1045. doi:10.1016/j.nanoen.2013.04.002
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110. doi: 10.1021/cr900197g
- Leung, Y. H., Ng, A. M., Xu, X., Shen, Z., Gethings, L. A., Wong, M. T., ... Leung, F. C. (2014). Mechanisms of antibacterial activity of MgO: non-ROS mediated toxicity of MgO nanoparticles towards *Escherichia coli*. *Small*, 10(6), 1171-1183. doi: 10.1002/sml.201302434
- Li, H., Chen, Q., Zhao, J., Urmila, K. (2015). Enhancing the antimicrobial activity of natural extraction using the synthetic ultrasmall metal nanoparticles. *Scientific Reports*, 5(1), 1-13. doi: 10.1038/srep11033
- Li, J., Fang, W., Yu, C., Zhou, W., Xie, Y. (2015). Ag-based semiconductor photocatalysts in environmental purification. *Applied Surface Science*, 358, 46-56. doi :10.1016/j.apsusc.2015.07.139
- Li, Y., Zhang, W., Niu, J., Chen, Y. (2012). Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles. *ACS Nano*, 6(6), 5164-5173. doi: 10.1021/nn300934k
- Liang, K., Cheang, T. Y., Wen, T., Xie, X., Zhou, X., Zhao, Z. W., ... Xu, A. W. (2016). Facile preparation of porous Mn₂SnO₄/Sn/C composite cubes as high performance anode material for lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(7), 3669-3676. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11935
- Lou, X., Jia, X., Xu, J., Liu, S., Gao, Q. (2006). Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄ nanocrystal. *Materials Science and Engineering: A*, 432(1-2), 221-225. doi:10.1016/j.msea.2006.06.010
- Luan, B., Huynh, T., Zhou, R. (2016). Complete wetting of graphene by biological lipids. *Nanoscale*, 8(10), 5750-5754. doi: 10.1039/C6NR00202A

- Lv, Y., Pan, C., Ma, X., Zong, R., Bai, X., Zhu, Y. (2013). Production of visible activity and UV performance enhancement of ZnO photocatalyst via vacuum deoxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138, 26-32. doi:10.1016/j.apcatb.2013.02.011
- Madl, A. K., Plummer, L. E., Carosino, C., Pinkerton, K. E. (2014). Nanoparticles, lung injury, and the role of oxidant stress. *Annual Review of Physiology*, 76, 447-465. doi:10.1146/annurev-physiol-030212-183735
- Malathi, A., Madhavan, J., Ashokkumar, M., Arunachalam, P. (2018). A review on BiVO₄ photocatalyst: activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis A: General*, 555, 47-74. doi: 10.1016/j.apcata.2018.02.010
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59. doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018
- Mashkour, M. S., Al-Kaim, A. F., Ahmed, L. M., Hussein, F. H. (2011). Zinc oxide assisted photocatalytic decolorization of Reactive Red2 dye. *International Journal of Chemical Sciences*, 9(3), 969-979.
- Mills, A., Davies, R. H., Worsley, D. (1993). Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 22(6), 417-425. doi: 10.1039/CS9932200417
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10), 2346. doi:10.1088/0957-4484/16/10/059
- Mukha, I. P., Eremenko, A. M., Smirnova, N. P., Mikhienkova, A. I., Korchak, G. I., Gorchev, V. F., Chunikhin, A. Y. (2013). Antimicrobial activity of stable silver nanoparticles of a certain size. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 49(2), 199-206. doi: 10.1134/S0003683813020117
- Naika, H. R., Lingaraju, K., Manjunath, K., Kumar, D., Nagaraju, G., Suresh, D., Nagabhushana, H. (2015). Green synthesis of CuO nanoparticles using *Gloriosa superba* L. extract and their antibacterial activity. *Journal of Taibah University For Science*, 9(1), 7-12. doi:10.1016/j.jtusci.2014.04.006
- Nair, S., Sasidharan, A., Rani, V. D., Menon, D., Nair, S., Manzoor, K., Raina, S. (2009). Role of size scale of ZnO nanoparticles and microparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cancer cells. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(1), 235. doi: 10.1007/s10856-008-3548-5
- Naqvi, Q. U. A., Kanwal, A., Qaseem, S., Naeem, M., Ali, S. R., Shaffique, M., Maqbool, M. (2019). Size-dependent inhibition of bacterial growth by chemically engineered spherical ZnO nanoparticles. *Journal of Biological Physics*, 45(2), 147-159. doi:10.1007/s10867-019-9520-4
- Nikolić, N., Srećković, T., Ristić, M. M. (2001). The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11), 2071-2074. doi:10.1016/s0955-2219(01)00174-1

- Okano, M., Itoh, K., Fujishima, A., Honda, K. (1987). Photoelectrochemical polymerization of pyrrole on TiO_2 and its application to conducting pattern generation. *Journal of the Electrochemical Society*, 134(4), 837. doi: 10.1149/1.2100582
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522-1529. doi: 10.1021/es00021a001
- Ong, C. B., Ng, L. Y., Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020
- Padil, V. V. T. ve Černík, M. (2013). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application. *International journal of Nanomedicine*, 8, 889. doi:10.2147/ijn.s40599
- Padmavathy, N. ve Vijayaraghavan, R. (2008). Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. *Science and Technology of Advanced Materials*. 9(3), 035004. doi: 10.1088/1468-6996/9/3/035004
- Padmavathy, N. ve Vijayaraghavan, R. (2011). Interaction of ZnO nanoparticles with microbes—a physio and biochemical assay. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 7(6), 813-822. doi: 10.1166/jbn.2011.1343
- Pan, X., Wang, Y., Chen, Z., Pan, D., Cheng, Y., Liu, Z., ... Guan, X. (2013). Investigation of antibacterial activity and related mechanism of a series of nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(3), 1137-1142. doi: 10.1021/am302910q
- Pandimurugan, A. R. ve Sankaranarayanan, K. (2021). Antibacterial and photocatalytic activity of ZnO, SnO_2 and Zn_2SnO_4 nanoparticles prepared by Microwave assisted method. *Materials Technology*, 1-11. doi: 10.1080/10667857.2021.1873635
- Paraguay D., F., Miki-Yoshida, M., Morales, J., Solis, J., Estrada L., W. (2000). Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films*, 373(1-2), 137-140. doi:10.1016/s0040-6090(00)01120-2
- Pelletier, D. A., Suresh, A. K., Holton, G. A., McKeown, C. K., Wang, W., Gu, B., ... Doktycz, M. J. (2010). Effects of engineered cerium oxide nanoparticles on bacterial growth and viability. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(24), 7981-7989. doi: 10.1128/AEM.00650-10
- Pérez-Díaz, M. A., Boegli, L., James, G., Velasquillo, C., Sanchez-Sanchez, R., Martinez-Martinez, R. E., ... Martinez-Gutierrez, F. (2015). Silver nanoparticles with antimicrobial activities against *Streptococcus mutans* and their cytotoxic effect. *Materials Science and Engineering: C*, 55, 360-366. doi:10.1016/j.msec.2015.05.036
- Ravishankar Rai, V. ve Jamuna Bai, A. (2011) Nanoparticles and Their Potential Application as Antimicrobials, Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances. In: Méndez-Vilas, A., Ed., Formatex, Microbiology Series, No. 3, Vol. 1, Spain, 197-209.

- Reza, K. M., Kurny, A. S. W., Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : a review. *Applied Water Science*, 7(4), 1569-1578. doi: 10.1007/s13201-015-0367-y
- Romão, J. S., Hamdy, M. S., Mul, G., Baltrusaitis, J. (2015). Photocatalytic decomposition of cortisone acetate in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 208-215. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.087
- Rovisco, A., Branquinho, R., Deuermeier, J., Freire, T., Fortunato, E., Martins, R., Barquinha, P. (2021). Shape Effect of Zinc-Tin Oxide Nanostructures on Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B under UV and Visible Light. *ACS Applied Nano Materials*, 4(2), 1149-1161. doi: 10.1021/acsanm.0c02782
- Santhi, K., Rani, C., Kumar, R. D., Karuppuchamy, S. (2015). Synthesis of nanoporous Zn-WO_3 by microwave irradiation method for photocatalytic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(12), 10068-10074. doi: 10.1007/s10854-015-3689-5
- Sarkar, A. ve Khan, G. G. (2019). The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures. *Nanoscale*, 11(8), 3414-3444. doi: 10.1039/C8NR09666J
- Schmidt-Mende, L. ve MacManus-Driscoll, J. L. (2007). ZnO -nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*, 10(5), 40-48. doi:10.1016/s1369-7021(07)70078-0
- Schneitz, C. (2005). Competitive exclusion in poultry—30 years of research. *Food Control*, 16(8), 657-667. doi: 10.1016/j.foodcont.2004.06.002
- Setvín, M., Aschauer, U., Scheiber, P., Li, Y. F., Hou, W., Schmid, M., ... Diebold, U. (2013). Reaction of O_2 with subsurface oxygen vacancies on TiO_2 anatase (101). *Science*, 341(6149), 988-991. doi:10.1126/science.1239879
- Sharif, S., Singh, M., Kim, S. J., Schaefer, J. (2009). *Staphylococcus aureus* peptidoglycan tertiary structure from carbon-13 spin diffusion. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 7023-7030. doi: 10.1021/ja808971c
- Shen, X., Shen, J., You, S. J., Yang, L. X., Tang, L. Y., Li, Y. C., ... Xie, S. S. (2009). Phase transition of Zn_2SnO_4 nanowires under high pressure. *Journal of Applied Physics*, 106(11), 113523. doi: 10.1063/1.3268460
- Silvestri, S., dos Santos Trentin, R., da Silveira Salla, J., Foletto, E. L. (2019). Improved photocatalytic performance for rhodamine B degradation by porous Zn_2SnO_4 prepared with carbon black as a pore-forming agent. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(8), 1-10.
- Simon-Deckers, A., Loo, S., Mayne-L'hermite, M., Herlin-Boime, N., Menguy, N., Reynaud, C., ... Carriere, M. (2009). Size-, composition-and shape-dependent toxicological impact of metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes toward bacteria. *Environmental Science & Technology*, 43(21), 8423-8429. doi: 10.1021/es9016975
- Slavin, Y. N., Asnis, J., Häfeli, U. O., Bach, H. (2017). Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity. *Journal of Nanobiotechnology*, 15(1), 1-20. doi:10.1186/s12951-017-0308-z

- Sobhani-Nasab, A., Hosseinpour-Mashkani, S. M., Salavati-Niasari, M., Bagheri, S. (2015). Controlled synthesis of CoTiO_3 nanostructures via two-step sol-gel method in the presence of 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid. *Journal of Cluster Science*, 26(4), 1305-1318. doi:10.1007/s10876-014-0814-1
- Sobhani-Nasab, A., Hosseinpour-Mashkani, S. M., Salavati-Niasari, M., Taqriri, H., Bagheri, S., Saberyan, K. (2015). Synthesis, characterization, and photovoltaic application of NiTiO_3 nanostructures via two-step sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(8), 5735-5742. doi:10.1007/s10854-015-3130-0
- Sobhani-Nasab, A., Maddahfar, M., Hosseinpour-Mashkani, S. M. (2016). $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ nanostructures: synthesis, characterization, and its photocatalyst application through the ultrasonic method. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 1-5. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.104
- Sondi, I. ve Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 177-182. doi:10.1016/j.jcis.2004.02.012
- Stanić, V. ve Tanasković, S. B. (2020). Antibacterial activity of metal oxide nanoparticles. *Nanotoxicity* (pp. 241-274). Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-12-819943-5.00011-7
- Stoimenov, P. K., Klinger, R. L., Marchin, G. L., Klabunde, K. J. (2002). Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir*, 18(17), 6679-6686. doi: 10.1021/la0202374
- Su, Y., Zhu, L. A., Xu, L., Chen, Y., Xiao, H., Zhou, Q., Feng, Y. (2007). Self-catalytic formation and characterization of Zn_2SnO_4 nanowires. *Materials Letters*, 61(2), 351-354. doi:10.1016/j.matlet.2006.04.062
- Sujatha, G., Shanthakumar, S., Chiambo, F. (2020). UV light-irradiated photocatalytic degradation of coffee processing wastewater using TiO_2 as a catalyst. *Environments*, 7(6), 47. doi:10.3390/environments7060047
- Sun, S. ve Liang, S. (2017). Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(39), 20534-20560. doi: 10.1039/C7TA06221D
- Tahir, M. B., Sohaib, M., Sagir, M., Rafique, M. (2020). Role of nanotechnology in photocatalysis. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. doi: 10.1016/B978-0-12-815732-9.00006-1
- Tayeb, A. M. ve Hussein, D. S. (2015). Synthesis of TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity for methylene blue. *American Journal of Nanomaterials*, 3(2), 57-63. doi: 10.12691/ajn-3-2-2
- Taylor, T. A. ve Unakal, C. G. (2021). *Staphylococcus aureus*. *StatPearls*, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK441868/> . Erişim Tarihi: 12, Mart, 2022.
- Toval, F., Köhler, C. D., Vogel, U., Wagenlehner, F., Mellmann, A., Fruth, A., ... Dobrindt, U. (2014). Characterization of *Escherichia coli* isolates from hospital inpatients or outpatients with urinary tract infection. *Journal of Clinical Microbiology*, 52(2), 407-418. doi: 10.1128/JCM.02069-13

- Tuschel, D. (2019). Stress, strain, and Raman spectroscopy. *Spectroscopy*, 34(9), 10-22.
- Türkiye İstatistik Kurumu, “Ölüm Nedenlerinin Cinsiyete Göre Dağılımı”. <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=saglik-ve-sosyal-koruma-101&dil=1>. Son erişim tarihi: 17 OCAK 2022.
- Van der Leeden, M. C., Kashchiev, D., Van Rosmalen, G. M. (1993). Effect of additives on nucleation rate, crystal growth rate and induction time in precipitation. *Journal of Crystal Growth*, 130(1-2), 221-232. doi: 10.1016/0022-0248(93)90855-q
- Vega-Jiménez, A. L., Vázquez-Olmos, A. R., Acosta-Gío, E., Álvarez-Pérez, M. A. (2019). In vitro antimicrobial activity evaluation of metal oxide nanoparticles. In Nanoemulsions-properties, fabrications and applications. London, UK: IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.84369
- Wang, A., Wang, Y., Yu, W., Huang, Z., Fang, Y., Long, L., ... Zhang, C. (2016). TiO₂-multi-walled carbon nanotube nanocomposites: hydrothermal synthesis and temporally-dependent optical properties. *RSC Advances*, 6(24), 20120-20127. doi: 10.1039/C5RA26677G
- Wang, J. X., Xie, S. S., Gao, Y., Yan, X. Q., Liu, D. F., Yuan, H. J., ... Wang, G. (2004). Growth and characterization of axially periodic Zn₂SnO₄ (ZTO) nanostructures. *Journal of Crystal Growth*, 267(1-2), 177-183. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.03.052
- Wang, S., Yang, Z., Lu, M., Zhou, Y., Zhou, G., Qiu, Z., ... Zhang, A. (2007). Coprecipitation synthesis of hollow Zn₂SnO₄ spheres. *Materials Letters*, 61(14-15), 3005-3008. doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.197
- World health organization, “Antimicrobial resistance”. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance>. Son erişim tarihi: 13 Şubat 2022.
- Wu, J. M., Xu, C., Zhang, Y., Wang, Z. L. (2012). Lead-free nanogenerator made from single ZnSnO₃ microbelt. *ACS Nano*, 6(5), 4335-4340. doi: 10.1021/nn300951d
- Xue, J., Lei, D., Bi, Q., Tang, C., Zhang, L. (2020). Enhancing photocatalytic performance of Zn₂SnO₄ by doping Yb: Oxygen vacancies formation and dye self-sensitization degradation. *Optical Materials*, 108, 110454. doi:10.1016/j.optmat.2020.110454
- Yan, C., Yang, J., Xie, Q., Lu, Z., Liu, B., Xie, C., ... Guan, Y. (2015). Novel nanoarchitected Zn₂SnO₄ anchored on porous carbon as high performance anodes for lithium ion batteries. *Materials Letters*, 138, 120-123. doi:10.1016/j.matlet.2014.09.110
- Yang, M. Q., Gao, M., Hong, M., Ho, G. W. (2018). Visible-to-NIR photon harvesting: progressive engineering of catalysts for solar-powered environmental purification and fuel production. *Advanced Materials*, 30(47), 1802894. doi: 10.1002/adma.201802894
- Zeltner Jr, W. A. (1993). Supported titania for photodegradation. *Chemtech*, 23, 21.
- Zeng, J., Xin, M., Li, K., Wang, H., Yan, H., Zhang, W. (2008). Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄

nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(11), 4159-4167. doi: 10.1021/jp7113797

Zhang, L., Ding, Y., Povey, M., York, D. (2008). ZnO nanofluids—A potential antibacterial agent. *Progress in Natural Science*, 18(8), 939-944. doi:10.1016/j.pnsc.2008.01.026

Zhang, L., Wang, W., Sun, S., Sun, Y., Gao, E., Zhang, Z. (2014). Elimination of BPA endocrine disruptor by magnetic BiOBr@SiO₂@Fe₃O₄ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148, 164-169. doi:10.1016/j.apcatb.2013.10.053

Zhou, Z., Li, B., Liu, X., Li, Z., Zhu, S., Liang, Y., ... Wu, S. (2021). Recent progress in photocatalytic antibacterial. *ACS Applied Bio Materials*, 4(5), 3909-3936. doi: 10.1021/acsabm.0c01335



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Alaa KAMO

