

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**



**SİLİKON NANOPARÇACIKLARININ UYGUN MALİYETLİ BİR**  
**YÖNTEMLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**ÇİĞDEM ULU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Seda BEYAZ (Tez Danışmanı)**  
                          **Doç. Dr. Gülşah ÇELİK GÜL (Eş Danışman)**  
                          **Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ**  
                          **Doç. Dr. Sema ÇARIKÇI**

**BALIKESİR, MAYIS - 2024**

## **ETİK BEYAN**

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Silikon Nanoparçacıklarının Uygun Maliyetli Bir Yöntemle Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

**Çiğdem ULU**

## ÖZET

### SİLİKON NANOPARÇACIKLARININ UYGUN MALİYETLİ BİR YÖNTEMLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİĞDEM ULU

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SEDA BEYAZ)

(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. GÜLŞAH ÇELİK GÜL)

BALIKESİR, MAYIS - 2024

Silikon nanoparçacıklar (Si NP) ihmal edilebilir sitotoksikite ve mükemmel biyouyumluluk nedeniyle hücre görüntüleme için potansiyel uygulama alanlarına sahiptirler. Bu çalışmada, Si NP'ler, yüksek sıcaklık ve karmaşık modifikasyon gerektirmeyen basit bir adımda sentezlenmiştir. Sentezde silikon kaynağı olarak (3-aminopropil)trioksisilan (APTES) indirgeyici olarak ise askorbik asit (AA) kullanılmıştır. Sentez sıcaklığı ve süresi, APTES miktarı ve AA miktarı değiştirilerek bir seri sentez yapılmıştır. Sentezlenen Si NP'ler, ultraviyole-görünür bölge spektrometresi (UV-Visible), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve fotoluminesans spektroskopisi (PL) cihazları ile karakterize edilmiştir. FT-IR sonuçları, ortaya çıkan Si NP'lerin büyük miktarda amino grubuna sahip olduğunu göstermiştir. Örneklerin McLeans analizi sonucu elde edilen band gap değerleri 3.20 eV ile 5.10 eV arasında değişmektedir. AA indirgeni çok kullanıldığında band gap azalmış, APTES moleküllerinin miktarı arttırıldığında ise birden fazla band gap elde edilmiş ve büyümüştür. 520 nm'de örnekler emisyon göstermiş ve literatürden farklı olarak örneklerin emisyon yoğunluğu zamanla daha çok artmıştır ve 480 nm dalga boyuna kaymıştır. TEM fotoğrafı alınabilen örneklerde ortalama parçacık boyutları 8.508 nm ile 11.884 nm arasında değişmektedir ve parçacık boyutu AA indirgeni çok kullanıldığında azalmış, APTES çok kullanıldığında ise büyümüştür. Yaklaşık 3 ay bekletilmiş olan örneklerin UV lambası altında daha iyi ışıldama gösterdiği görülmüştür. İndirgenmemiş APTES moleküllerinin zamanla kendi arasında reaksiyona girerek silikon parçacıklarının boyutunu büyüttüğü ve ışıldamayı arttırdığı düşünülmektedir. Sentezlenen Si NP'lerin yüzeylerinde amin gruplarının bulunması ve koloidal kararlılığa sahip olması nedeniyle biyomoleküller ile olan etkileşimleri önemlidir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Silikon nanoparçacıkları, (3-aminopropil)trioksisilan, askorbik asit.

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICON NANOPARTICLES IN A COST-EFFECTIVE METHOD**

**MSC THESIS**

**ÇİĞDEM ULU**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMİSTRY**

**(SUPERVISOR:PROF. DR. SEDA BEYAZ)**

**(CO-SUPERVISOR:DOÇ. DR. GÜLŞAH ÇELİK GÜL)**

**BALIKESİR, MAY - 2024**

Silicon nanoparticles (Si NPs) have potential applications for cell imaging due to negligible cytotoxicity and excellent biocompatibility. In this study, Si NPs were synthesized in a simple step that does not require high temperatures and complex modifications. In the synthesis, (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) was used as the silicon source and ascorbic acid (AA) was used as the reductant. A series of synthesis was carried out by changing the synthesis temperature and time, APTES amount and AA amount. Synthesized Si NPs were characterized by ultraviolet-visible spectrometry (UV-Visible), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence spectroscopy (PL) devices. FT-IR results showed that the resulting Si NPs had a large amount of amino groups. The band gap values obtained as a result of McLeans analysis of the samples vary between 3.20 eV and 5.10 eV. When more AA reducing agent was used, the band gap decreased, and when the amount of APTES molecules was increased, more than one band gap was obtained and enlarged. The samples showed emission at 520 nm, and unlike the literature, the emission intensity of the samples increased over time and shifted to the 480 nm wavelength. In the samples for which TEM photographs could be taken, the average particle sizes varied between 8,508 nm and 11,884 nm, and the particle size decreased when AA reducer was used extensively and increased when APTES was used frequently. It was observed that the samples kept for approximately 3 months showed better luminescence under the UV lamp. It is thought that unreduced APTES molecules react among themselves over time, increasing the size of silicon particles and increasing luminescence. Since the synthesized Si NPs have amine groups on their surfaces and have colloidal stability, their interactions with biomolecules are important.

**KEYWORDS:** Silicon nanoparticles, (3-aminopropyl)triethoxysilane, ascorbic acid

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Silisyum (Silikon) ve Özellikleri .....	1
1.2 Silikon ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları .....	4
1.3 Silisyum Nanoparçacıklarını Sentezleme Yöntemleri .....	5
1.3.1 Sol-Jel İşleme Yöntemi .....	6
1.3.2 Stöber Tekniği .....	7
1.4 Organosilanlar .....	8
1.5 Suda Yüzebilen Silikon Nanoparçacıklarının Sentezi .....	9
1.6 Uygun Maliyetli Yöntem Olarak Silikon Nanoparçacık Sentezi .....	11
<b>2. MATERYAL VE METHOD</b> .....	<b>12</b>
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	12
2.2 Askorbik Asit (AA) Çözeltilerinin Hazırlanması .....	12
2.3 Silikon Nanoparçacıklarının (Si NP) Sentezi .....	13
2.4 Si NP'lerin Karakterizasyonu .....	15
2.4.1 Reflektans Ölçümü Yoluyla Band Gap Hesaplamaları.....	15
2.4.2 TEM analizi yoluyla parçacık boyut ve dağılımları hesabı .....	18
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>20</b>
3.1 Sıcaklık Etkisi .....	20
3.2 Zaman Etkisi .....	27
3.3 APTES Miktarının Etkisi .....	37
3.4 Askorbik Asit Miktarı Etkisi.....	43
<b>4. SONUÇ</b> .....	<b>51</b>
<b>5. KAYNAKLAR (IEEE)</b> .....	<b>52</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>57</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1: SiO <sub>2</sub> (silika) tetrahedrasının şematik görüntüsü [12].....	1
Şekil 1.2: SiO <sub>2</sub> 'nin kristal(a) ve amorf(b) yapısı [12].....	2
Şekil 1.3: Monokristal, polikristal ve amorf silika allotroplarının şematik yapısı [1].	2
Şekil 1.4: Nanofabrikasyonda 'yukarıdan aşağıya (top down)' ve 'aşağıdan yukarıya (bottom up)' sentez simülasyonu [20].	5
Şekil 1.5: Silanın kimyasal yapısı.	8
Şekil 2.1: APTES'in kimyasal yapısı.	12
Şekil 2.2: Askorbik asit'in kimyasal yapısı.	12
Şekil 2.3: Laboratuvarında Si NP sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği.	13
Şekil 2.4: 40 °C 30 dk'da hazırlanan örneğin (F(R) hv) <sup>2</sup> 'ye karşı hv grafiği.	16
Şekil 2.5: Örnek 16 (50 °C 60 dk 1.50 mL APTES 0.1 M 1.25 mL AA)'nın TEM görüntüsü.	18
Şekil 3.1: Sentezlenen örneklerin taze (a) ve yaklaşık 3 ay boyunca bekletilmiş (b) renkleri.	20
Şekil 3.2: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisi.	21
Şekil 3.3: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisinin yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.	22
Şekil 3.4: APTES moleküllerinin hidrolizi (a), kendi aralarındaki reaksiyonu (b) ve OH grubu olan materyallerle (örneğin AA gibi) reaksiyonu.	23
Şekil 3.5: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisi.	24
Şekil 3.6: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisi.	25
Şekil 3.7: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) etkisi (50 °C'de ek olarak 40 dk, 70 dk ve 80 dk çalışılmıştır).	27
Şekil 3.8: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi (50 °C'de ek olarak 40 dk, 70 dk ve 80 dk çalışılmıştır).	29
Şekil 3.9: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda taze hazırlanmış (a) ve yaklaşık 3 ay bekletilmiş (b) sentezlerinde sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisi.	30
Şekil 3.10: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) etkisi (50 °C'de ek olarak 40 dk, 70 dk ve 80 dk çalışılmıştır).	31
Şekil 3.11: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) etkisi (50 °C'de ek olarak 40 dk, 70 dk ve 80 dk çalışılmıştır).	32
Şekil 3.12: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk ve 80 dk) etkisi.	33
Şekil 3.13: 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk ve 80 dk) etkisi.	34

<b>Şekil 3.14:</b> 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk ve 80 dk) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.....	35
<b>Şekil 3.15:</b> Örnek 7 (50 °C 60 dk 1.00 mL APTES 0.1 M 1.25 mL AA)'nin TEM görüntüleri.....	36
<b>Şekil 3.16:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.00 mL, 1.50 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 3.00 mL) etkisi. ....	37
<b>Şekil 3.17:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.00 mL, 1.50 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 3.00 mL) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi. ....	38
<b>Şekil 3.18:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.00 mL, 1.50 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 3.00 mL) etkisi. ....	38
<b>Şekil 3.19:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.00 mL, 1.50 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 3.00 mL) etkisi. ....	39
<b>Şekil 3.20:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.50 mL ve 2.00 mL) ve aynı sıcaklık ve zamanda 0.1 M'lık AA (1.50 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda APTES miktarı (1.50 mL) etkisi. ....	40
<b>Şekil 3.21:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.50 mL ve 2.00 mL) ve aynı sıcaklık ve zamanda 0.1 M'lık AA (1.50 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda APTES miktarı (1.50 mL) etkisi. ....	41
<b>Şekil 3.22:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.50 mL ve 2.00 mL) ve aynı sıcaklık ve zamanda 0.1 M'lık AA (1.50 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda APTES miktarı (1.50 mL) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi. ....	41
<b>Şekil 3.23:</b> Örnek 16 (50 °C 1.50 mL APTES 0.1 M 1.25 mL AA)'nin TEM görüntüleri. ....	42
<b>Şekil 3.24:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.50 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0.1 M'lık AA miktarı (1.25 mL, 1.50 mL, 2.00 mL ve 2.50 mL) etkisi.....	43
<b>Şekil 3.25:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.50 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0.1 M'lık AA miktarı (1.25 mL, 1.50 mL, 2.00 mL ve 2.50 mL) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.....	44
<b>Şekil 3.26:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.50 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0.1 M'lık AA miktarı (1.25 mL, 1.50 mL, 2.00 mL ve 2.50 mL) etkisi.....	45
<b>Şekil 3.27:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.50 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0.1 M'lık AA miktarı (1.25 mL, 1.50 mL, 2.00 mL ve 2.50 mL) etkisi.....	45
<b>Şekil 3.28:</b> Örnek 20 (50 °C 60 dk 1.50 mL APTES 0.1 M 1.50 mL AA)'nin TEM görüntüleri.....	47
<b>Şekil 3.29:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.00 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 M'lık AA miktarı (1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 ve 5.00 mL) etkisi.....	48
<b>Şekil 3.30:</b> 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.00 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 M'lık AA miktarı (1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 ve 5.00 mL) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.....	49

- Şekil 3.31:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.00 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 M'lık AA miktarı (1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 ve 5.00 mL) etkisi..... 49
- Şekil 3.32:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.00 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 M'lık AA miktarı (1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 ve 5.00 mL) etkisi..... 50



## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 1.1:</b> Silisyum dioksitin genel özellikleri [14]. .....	3
<b>Tablo 1.2:</b> SiO <sub>2</sub> 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [13]. .....	3
<b>Tablo 2.1:</b> Yapılan deneysel sentezler ve içerikleri.....	14
<b>Tablo 2.2:</b> Sentezlenen örneklerin optik band aralığı. ....	17
<b>Tablo 2.3:</b> Örneklerin TEM fotoğraflarından hesaplanan parçacık boyutları ve standart sapmaları.....	19
<b>Tablo 3.1:</b> McLean analizi sonucu hesaplanan band aralıkları.....	26
<b>Tablo 3.2:</b> Sentezlenen 7, 16, 17, 18 ve 19 numaralı örneklerin optik band aralığı.....	40
<b>Tablo 3.3:</b> Sentezlenen 16, 20, 21 ve 22 numaralı örneklerin optik band aralığı.....	46
<b>Tablo 3.4:</b> Sentezlenen 23, 24, 25, 26 ve 27 numaralı örneklerin optik band aralığı.....	50

## SEMBOL LİSTESİ

<b>AA</b>	: Askorbik asit
<b>AEEA</b>	: 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan
<b>AFM</b>	: Atomik kuvvet mikroskobu
<b>APDMES</b>	: 3-aminopropildimetiletoksisilan
<b>APTES</b>	: (3-aminopropil)trietoksisilan
<b>APTMS</b>	: (3-aminopropil)trimetoksisilan
<b>DAMO</b>	: N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendiamin
<b>DNA</b>	: Deoksiriboz nükleik asit
<b>Ev</b>	: Elektron volt
<b>FT-IR</b>	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi
<b>NM</b>	: Nanometre
<b>NP</b>	: Nanoparçacık
<b>PL</b>	: Fotoluminesans
<b>Si</b>	: Silikon
<b>TEM</b>	: Geçirimli elektron mikroskobu
<b>TEOS</b>	: Tetraetoksisilan
<b>UV-VİS</b>	: Ultraviyole-Görünür

## ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden başlayıp, yüksek lisans eğitimim boyunca devam eden araştırma süresince bilgi ve tecrübesini hiçbir zaman esirgemeyen, bilimsel yaklaşımı kendisinden öğrendiğim, her zaman ilgisini ve desteğini hissettiğim değerli danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Seda BEYAZ'a göstermiş olduğu yakın ilgi, desteği, sunduğu fırsatlar ve bana duyduğu güven için teşekkür ve minnetlerimi; çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan ve beni yönlendiren, tecrübelerinden sık sık faydalandığım, çalışmayı değerli kılan yorum, öneri, yapıcı eleştiri ve övgülerinden dolayı Sayın Hocam Doç. Dr. Gülşah ÇELİK GÜL'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Fotolüminesans ölçümleri sırasında vaktini bize ayıran, bilgilerini benimle paylaşan Sayın Hocam Doç. Dr. Mustafa Burak ÇOBAN'a teşekkürlerimi iletiyorum.

Eğitim hayatımın en başından beri hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak benim bugünlere gelmemi sağlayan, benden maddi manevi desteğini esirgemeyen, her durumda bana destek olup başarabileceğime beni inandırarak bana güç veren, bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan annem Emine ULU, babam Nurettin ULU ve ablam Zeynep KARA'ya çok teşekkür ederim.

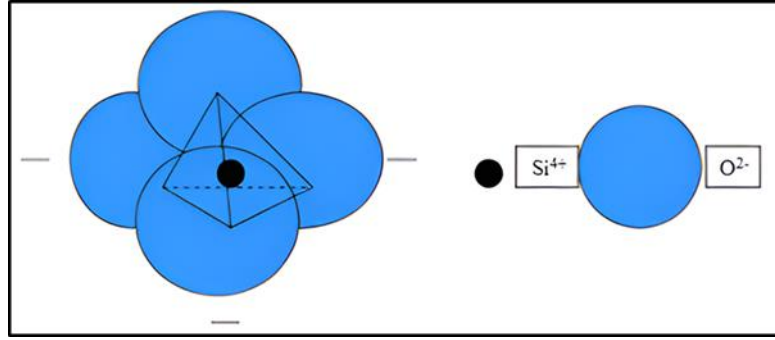
**Balıkesir, 2024**

**Çiğdem ULU**

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Silisyum (Silikon) ve Özellikleri

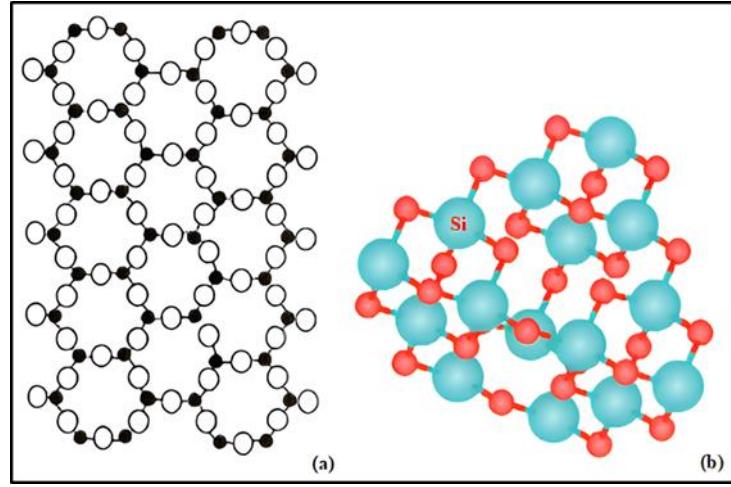
Silisyum (Si) atomu periyodik cetvelde IV A grubunda, karbon atomu ile komşu olacak şekilde yer almaktadır. Silisyum doğada serbest halde veya oksijen ile birleşerek “silikat” denilen bileşikler halinde bulunabilir. Silisyumun oksijene afinitesi çok yüksek olup, çok güçlü Si=O bağları oluşturmaktadır. Silisyumun çevresindeki oksijen ile bağ kurup meydana getirdiği üç boyutlu yapıya silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) veya silis denilmektedir. Doğada kendiliğinden bulunan amorf veya kristal silisyum bileşiklerinin temel bileşeni silisyum=oksijen tetrahidrat ( $\text{SiO}_4$ ) yapısıdır. Silika ise silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) monomerlerinin polimerizasyonu sonucu oluşan son ürünü ifade eden bir terimdir. Silika kristal ve amorf olarak iki ana türde doğada bulunabilmektedir. Aynı zamanda bu türler sentetik olarak da elde edilebilmektedir.



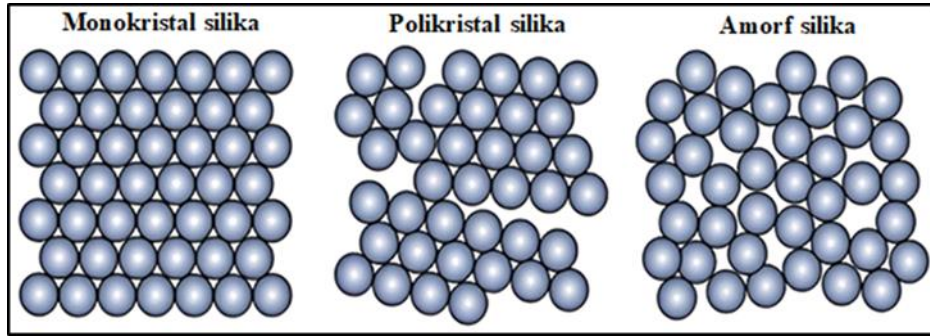
Şekil 1.1:  $\text{SiO}_2$  (silika) tetrahedrasının şematik görüntüsü [12].

Kristal silika formları dörde ayrılmaktadır. Bunlar  $\alpha$ ,  $\beta$  kuvars;  $\alpha 1$ ,  $\beta 1$ ,  $\beta 2$  tridimit; moganit ve  $\alpha, \beta$  kristobalit olarak isimlendirilir. Bu bileşikler serbest silika olarak da bilinir ve metalik katyonlara bağlı olan diğer silikatlardan ayrılırlar. Tridimit ve kristobalit doğada serbest olarak bulunabileceği gibi, kuvarsın (kristal silika) yüksek sıcaklıklarda işlenmesi ile oluşabilmektedir. Serbest silika cevherleri sıcaklığa ve kimyasal etkilere karşı çok dayanıklıdır. Kuvarsın doğada en yaygın olarak  $\alpha$  formu bulunmaktadır ve bu form çevrede termodinamik olarak kararlı halde bulunur. Sentetik silika türleri ise keatit, silika W ve porosilden oluşmaktadır. Amorf silika formları doğada kendiliğinden bulabileceği gibi sentetik olarak da üretilmektedir. Opal, biyojenik silika, diatome toprağı, silika liferi ve vitröz silika doğada kendiliğinden bulunan amorf silika formlarıdır. Kaynaşmış silika,

pirojenik silika, kolloidal silika ve silika jel ise sentetik amorf silika şekillerini oluşturmaktadır [1].



Şekil 1.2: SiO<sub>2</sub>'nin kristal(a) ve amorf(b) yapısı [12].



Şekil 1.3: Monokristal, polikristal ve amorf silika allotroplarının şematik yapısı [1].

Oksijenin ardından dünyadaki en zengin ikinci element olarak bilinen silisyum, lider elementtir ve mevcut yarıiletken endüstrisine hakimdir. Son on yılda, silisyumnano teknolojisini, nano bilim alanının en önemli dallarından biri olarak geliştirmiş ve potansiyel olarak silisyumla ilgili temel araştırma ve pratik uygulamaları devrim niteliğinde değiştirebilir. Silisyum fonksiyonel nanomalzemeler, silisyum nanoteknolojisinin ilerlemesini teşvik etmek için temel araçlardır. Bunların arasında, sıfır boyutlu silisyum nano yapıyı temsil eden floresan silikon nanoparçacıklar (SiNP'ler), çeşitli optik uygulamalar için büyük umut vaat etmektedir [2]. SiNP'ler, optik ve elektronik uygulamalar için diğer ışıldayan nanomalzemelere göre avantajlara sahip olabilir. Örneğin silisyum, doğada bol miktarda bulunur ve ucuzdur [3]. Diğer nanoparçacıklarla karşılaştırıldığında, Si NP'lerin üstün avantajı, toksik olmayan elementlerden oluşmaları

için pratik kullanımlarda umut verici olacaktır. Ek olarak, Si NP'ler çok yönlüdür ve ayarlanabilir yüzey işlevlerine sahiptir, bu özellikler onların algılama alanlarında önemli roller oynamalarına izin verir [4]. Silisyum nanomalzemeler, çok önemli floresannomalzemelerdir ve optik özellikleri, suda çözünürlüğü, mükemmel biyoyumluluğu, yüksek bolluğu (silisyum yeryüzünde en bol bulunan ikinci elementtir), hücre geçirgenliği, yüzey uyumu, yüksek fotostabilite, minimum toksisite, düşük maliyet, düşük döküm ve silikon teknolojileriyle uyumluluk gibi benzersiz avantajlarından dolayı enerji, kataliz, optoelektronik ve biyoloji dahil olmak üzere birçok alanda ilgi çekmiştir [3, 5-8].

Silikon insanlarda yaygın olarak bulunan bir eser elementtir ve gözenekli silisyumun yüksek kimyasal ve termal stabilitenin yanı sıra geniş yüzey alanına ve periyodik mezogözenekli yapıya sahip inorganik gözenekli bir malzeme olduğu bilinmektedir. Biyobozunma ürünü olan ortosilik asit ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), ağırlıklı olarak insanlar tarafından emilen yapısıdır ve doğal olarak çok sayıda dokuda bulunur [9, 10]. Silisyum nanomalzemelerin (örn. ortosilik asit) biyobozunma ürünü, çok sayıda dokuyla biyoyumludur [7]. Si NP'ler toksik olmayan silisyumdan oluşur ve bu nedenle çok az çevresel etkiye sahiptir. Si NP'lerin bir diğer önemli özelliği de singlet oksijen ( $^1\text{O}_2$ ) ve süperoksit ( $\text{O}_2^-$ ) üretebilme yetenekleridir [11].

**Tablo 1.1:** Silisyum dioksitin genel özellikleri [14].

Özellik	Değer
Moleküler formülü	$\text{SiO}_2$
Molar kütlesi	60.1
Yoğunluğu	$2.2 \text{ kg/m}^3$
Erime sıcaklığı	$1650 (\pm 75) ^\circ\text{C}$
Kaynama sıcaklığı	$2230 ^\circ\text{C}$

**Tablo 1.2:**  $\text{SiO}_2$ 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [13].

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri
Silikon dioksit beyaz toz formunda görünür.
Kokusuz ve tatsızdır.

**Tablo 1.2** (devam)

<b>Özellikler</b>			
<b>Kaynama noktası</b>	°C	2230	
<b>Erime noktası</b>	°C	1710	
<b>Karakter Özellikleri</b>	<b>Birimi</b>	<b>Değeri</b>	<b>Koşul</b>
<b>Yoğunluk</b>	g/cm <sup>2</sup>	22	
<b>Çözünürlük</b>			Suda çözünmez
<b>Buhar basıncı</b>	mm Hg	0	
<b>Aşındırıcılık</b>		Korozif değil	
<b>Yanma ısısı</b>		Yanmaz	

### 1.2 Silikon ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

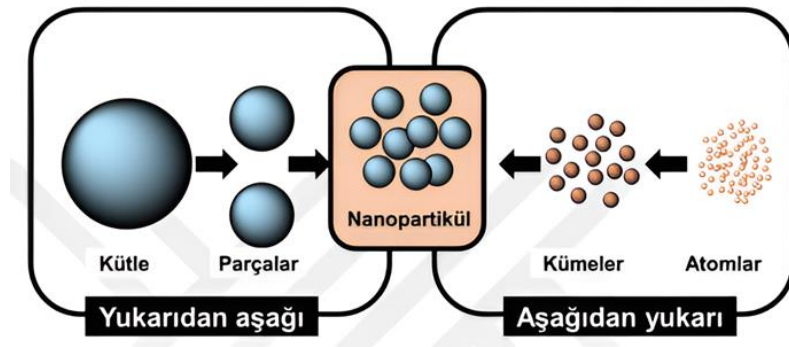
SiO<sub>2</sub> NP'leri, boyaların kapsüllemesi için bir matris olarak, kozmetikler, gıda, katkı maddeleri gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda, tıbbi görüntüleme alanında, kontrast maddelerinin kapsüllemesi için konakçı olarak ve ayrıca nanotıp alanındaki çok sayıda çalışmada, özellikle tıbbi teşhis ve tedavi amaçlı olarak kullanılabilir [15,16].

Kristal silika (kuvars, ametist, sitnin) çok eski zamanlardan beri değerli taş olarak kuyumculukta kullanılmaktadır. Günümüzde ise elektronik endüstrisi ve optik bileşenlerin yapımında kristal silika kullanılmaktadır. Kristal silikanın bir başka kullanım alanı ise lazer gibi özel camların yapımıdır. Bu alanların çoğunda eskiden doğal kuvars kullanılmakta iken günümüzde yerini sentetik kuvarsa bırakmıştır. Kristal silika, ayrıca portland çimentosu gibi yapı malzemelerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Cam ve silikon üretiminde başlangıç madde olarak ve nem çekici özelliği nedeniyle ilaç ve gıda endüstrisinde kullanımı bulunur. Zararlı kimyasal içermeyen doğal bir toprağın, farmasötik ürünlerin, bira ve şarap gibi içeceklerin, içme ve endüstriyel suların, meyve ve sebze sularının, yağların ve diğer kimyasal maddelerin süzülmesi ve arıtılmasında kullanılmaktadır. Boyalarda inceltici ve ovma tozu olarak da kullanım amacı bulunmaktadır. Ayrıca laboratuvarlarda absorplayıcı ve topaklanmayı önleyici madde olarak da kullanılmaktadır [1]. Silisyum dioksit nanokristalleri ise dielektrik kaplamalar olarak, güneş pili uygulamalarında, gaz sensörü olarak, plastikler, polimerler gibi diğer malzemelerle birlikte elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle daha ileri araştırmalarda

kullanılmaktadır [14]. Amorf silika formlarının fizikokimyasal ve morfolojik özelliklerine bağlı olarak, çeşitli sıvıların yoğunlaştırılması, tozların akışının sağlanması ve ısı yalıtımı gibi farklı kullanım alanları bulunmaktadır [1]. Sentetik amorf silisyum dioksit, saydam ve renksiz camı oluşturur; cam bardaklar, şişeler ve pencere camlarının üretiminde kullanılır[14]. Amorf silika parçacıkları, gıda katkı maddeleri olarak, örneğin koku veya aroma taşıyıcıları olarak yaygın olarak kullanılır ve sentetik amorf silika, AB içinde bir gıda katkı maddesi (E551) olarak kayıtlıdır [17]. Silisyum dioksit jel (aslında jel değil katı bileşik) giyimde ve deri ürünleri gibi bazı eşyaların nem almasını önlemek üzere kurutucu madde olarak karşımıza çıkmaktadır. Silisyum dioksit sulu çözeltisi olan silisik asit şeklinde ise diş plaklarını aşındırma amacıyla diş macunu olarak kullanılmaktadır [14]. Floresan silikon nanoparçacıklar (Si NP'ler), uygun biyoyumlulukları ve düşük toksisiteleri nedeniyle biyolojik ve biyomedikal çalışmalar için potansiyel olarak ideal floresan problardır [18]. Mezogözenekli silika parçacıkları şu anda farmasötik ajanların kapsüllenmesi ve tetiklenmiş salımı için sıcak bir konudur ve ilaç dağıtımı için çeşitli olasılık sunar [17].

### 1.3 Silisyum Nanoparçacıklarının Sentezleme Yöntemleri

Nanoteknolojinin amacı, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha sağlam, daha kaliteli, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirmek üzere üretilen nanoyapılı malzemeleri elde etmektir [14]. Bunun için nanoparçacıkların üretiminde kullanılan yöntemler; Şekil 1.4'ten de görülebileceği gibi aşağıdan yukarı "Bottom Up" ve yukarıdan aşağı "Top Down" olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir [19].



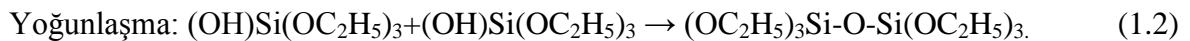
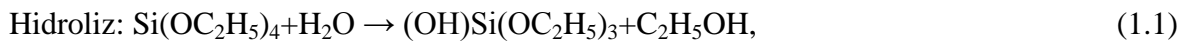
**Şekil 1.4:** Nanofabrikasyonda 'yukarıdan aşağıya (top down)' ve 'aşağıdan yukarıya (bottom up)' sentez simülasyonu [20].



Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyüterek parçacık oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanokristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir. Parçacık üretiminde kullanılan yöntemlerin yukarıda açıklanan ayırım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [19].

### 1.3.1 Sol-Jel İşleme Yöntemi

“Sol-jel” teriminin kullanım tarihi Graham tarafından 1864 yılına kadar gitmektedir. Çalışmasından sonra, Warner Stöber 1968'de bu tekniği uyarladı. Ancak parçacık boyutları aralığı 0.05-2  $\mu$  idi. Günümüzde sol jel, kolaylık, farklı fonksiyonel grupları tanıtmaya yeteneği ve ılıman koşullarda homojen ürünlere yol açma gibi birçok avantajı olduğu için  $\text{SiO}_2$  ve diğer seramik NP tiplerini sentezlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunda, su/etanolda (çözücü olarak) ve bir asit veya baz varlığında (katalizör olarak) esas olarak tetraetoksisilan (TEOS) olan bir metal alkoksidi ( $\text{SiO}_2$  öncüsü) işleyerek hidroliz ve yoğunlaşma aşamalarına devam edilir. İlk aşamada silanol grupları oluşur. Yoğunlaşma sırasında siloksan köprüleri şekillenir. Aşamalar aşağıdaki gibi yazılabilir:



Üretilen parçacıkların boyutu, pH değerleri kontrol edilerek kontrol edilebilir. Son zamanlarda, sol-jel işlemini modifiye etmek ve optimize etmek için farklı çabalar sarf edilmiştir. Örneğin, Eddrisi ve arkadaşları[21] SiO<sub>2</sub> NP'lerin sentezi için ultrason destekli bir sol-jel yöntemi kullanmışlardır. Optimum koşulları bulmuşlar ve ultrason ışınlamasının nano-SiO<sub>2</sub>'nin parçacık boyutunu etkili bir şekilde azalttığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca katalizör olarak kullanılan amonyağın molar konsantrasyonunun SiO<sub>2</sub> NP'lerin boyutu üzerinde en etkili faktör olduğunu bulmuşlardır. Ancak frekans, güç, zaman ve hatta sıcaklık gibi ultrasonik parametrelerin etkisi bildirilmemiştir. Başka bir deneyde, Rao ve diğerleri [22], ultrasonikasyon sırasında sıcaklığın etkisine ek olarak her reaktifin parçacık boyutu üzerindeki etkisini bildirdi. Singh ve diğerleri[23], sol-jel yöntemi sırasında bir dizi sürfaktan ekleyerek SiO<sub>2</sub> NP'lerin parçacık boyutunu kontrol etti. Reaksiyon sisteminin pH değerinin parçacık büyüklüğünü doğrudan etkileyen bir diğer faktör olduğunu bulmuşlardır [16].

Diğer tekniklere göre, sol-jelin avantajı, zararsız reaksiyon koşullarına sahip olmasıdır; aynı şekilde talep edilen şekil ve parçacık boyutunun elde edildiği optimum durumları elde etmek için değişen reaksiyon koşullarına esnekliği vardır. Avantajlarına rağmen sol jel yöntemi, yüksek büzülme, aglomere ürünlerin üretimi ve bazı durumlarda yüksek maliyetli öncüller gibi bazı dezavantajlara sahip olabilir [16].

### **1.3.2 Stöber Tekniği**

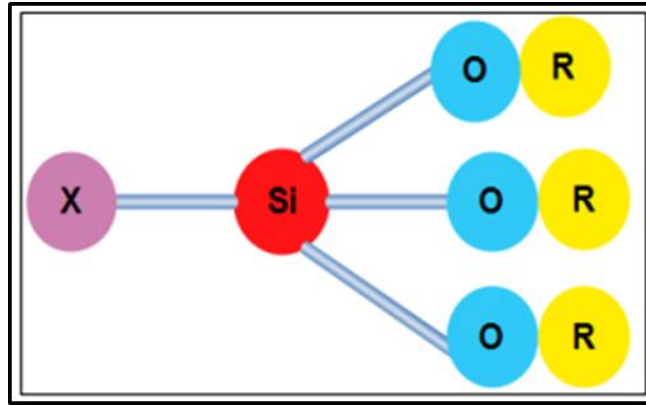
Stöber işlemi, malzeme bilimindeki uygulamalarda kontrol edilebilir ve tek tip boyutta silika parçacıkları (SiO<sub>2</sub>) hazırlamak için kullanılan kimyasal bir işlemdir. İnorganik silika parçacıkları çok çeşitli endüstriyel uygulamalar içinde dolgu maddesi, stabilizatör, bağlayıcı gibi destek materyali olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar için genellikle parçacık boyutu ve yoğunluğu üzerinde kontrol gerektirdiğinden, bu parametrelerin doğru belirlenmesi önemli bir durumdur [20].

Moleküler bir silan öncününün bazik katalizör eşliğinde alkollü bir çözelti içinde su ile reaksiyona sokulduğu, ortaya çıkan moleküllerin daha sonra daha büyük yapılar oluşturmak için bir araya geldiği sentez metodudur. Stöber mekanizmasının sol-jel prosesine karşı reaksiyon kinetiği üzerinde aktif olarak araştırmalar mevcuttur. Stöber partikülleri için genel kullanılan öncül silan tetraetoksiortosilan (TEOS)'dir. Modifiye edilmiş stöber silika parçacıklarının oldukça geniş bir uygulama alanı mevcuttur [20].

#### 1.4 Organosilanlar

Organosilanlar, moleküldeki bir silikon atomu ile bir karbon atomu arasında en az bir doğrudan bağa sahip olan, hidrokarbonlara benzer monomerik silikon bazlı kimyasallardır [24]. Organofonksiyonel silanlar silisyum atomları üzerinde 2 farklı reaktif grup taşıyan moleküller olduklarından dolayı çok çeşitli malzemelerle reaksiyona girebilirler [25]. Alkoksı grupları gibi fonksiyonel kısımlar silanol oluşturmak için hidrolize edilir, böylece inorganik malzemelerin yüzeyinde silanol ve aktif gruplar arasında müteakip bir yoğuşma reaksiyonu ile sonuçlanır. Son zamanlarda, silan birleştirme ajanlarından silikon/silika bazlı nanoparçacıkların tek pota sentezi ve floresan nanoparçacıklar olarak yoğun araştırma önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Bu tür nanoparçacıklar, HF gibi toksik kimyasal maddeler uygulanmadan suda aminosilan bağlama maddelerinin basit bir şekilde ısıtılmasıyla hazırlanır ve genellikle mavi bir floresans (~450 nm) gösterir [26].

Silan bağlayıcılar (silanlar, silan bağlama ajanları), iki işlevli (bifonksiyonel) özellikleri sayesinde çok çeşitli uygulamada etkin olarak kullanılırlar. Şekil 1.5'te silan bağlama ajanlarının kimyasal yapısı ve işlevsel grupları gösterilmektedir.



Şekil 1.5: Silanın kimyasal yapısı.

Şekil 1.5'te de gösterildiği gibi silanın kimyasal yapısını iki işlevsel grup oluşturmaktadır. "R" olarak gösterilen grup, hidroliz olabilen bir alkoksı grubunu temsil etmektedir. Etoksı, epoksı ve metoksı grupları en yaygın "R" grupları arasında sayılabilir. Bu gruplar, silika gibi polar yapılı ve kauçuk matriste zor dağıtılabilen dolguların yüzeylerindeki silanol grupları ile reaksiyona girerek dolgu ile kimyasal olarak tutunurlar. "X" olarak gösterilen grup ise amino, merkaptı ve vinil gibi organofonksiyonel bir grubu temsil etmektedir. Bu gruplar, polimer matrisi ile etkileşime girerek silan bağlayıcının polimere tutunmasından sorumludurlar.

Çeşitli organofonksiyonel silanların ticari olarak bulunabilirliği, bunların reçineler, devre kartları, kaplamalar, kromatografi, deterjanlar, makromoleküllerin AFM görüntülemesi ve DNA mikrodizileri gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. (3-aminopropil)dimetiletoksisilan (APDMES) ve (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES) gibi aminosilanlar, silikaya bağlanmak için hidrolize edilebilir alkoksi gruplarına ve organik moleküllere bağlanmaya izin veren bir terminal amin içerir [27].

### **1.5 Suda Yüzebilen Silikon Nanoparçacıklarının Sentezi**

Geçtiğimiz yirmi yıl boyunca, SiNP'ler hazırlamak için birçok yöntem geliştirilmiştir; bunlar arasında çözelti fazlı indirgeme, mikroemülsiyon, lazer piroliz, plazma destekli aerosol çökmesi, elektrokimyasal/kimyasal aşındırma, yüksek sıcaklık işlemleri, mikrodalga destekli sentez ve mekanokimyasal sentez bulunmaktadır. Genellikle üretilen SiNP'lerin çoğu yüzeyde bir hidrojenli bileşim, halojen veya oksit ile sonlanmıştır ve genellikle hava ve ortam suyunda oksidasyona yatkındır (yani, hidrojenli bileşim ve halojen yüzeyler) ve/veya yaygın çözücülerde kolayca dağılmaz. Bu nedenle, bunların stabilitesini ve çözünürlüğünü artırmak için sonraki işlemler esastır. Tipik olarak, yüzeyi istenilen ligandlarla modifiye etmek, stabil hidrofobik/hidrofilik SiNP'ler üretmek için etkili bir yöntemdir. Öte yandan, yüksek floresan ve fotostabil SiNP'lerinin doğrudan su fazında hazırlanması için uygun olan çeşitli sulu sentetik stratejiler geliştirilmiştir. Genellikle, hidrofobik SiNP'leri suda dağılabilir hale getirmek için yüzey modifikasyonu gereklidir. Bu zamana kadar, bir dizi hidrofilik malzeme (sadece bunlarla sınırlı olmamak üzere akrilik asit, alilamin, propargilamin, amino asit, monosakkarit ve polimer dahil) SiNP'lerinin yüzeyini modifiye etmek için kullanılmış ve stabil ve suya dağılabilir, ligand kaplı SiNP'ler üretilmiştir.

Li ve Ruchenstein[28], poli(akrilik asit)'i SiNP'lerinin yüzeyine UV ışınları altında greftledi ve iyi fotoluminesans stabilitesine sahip, suda çözünebilen, kırmızı ışık yayan SiNP'ler elde etti. Daha sonra, Sato ve Swihart [29], ayarlanabilir emisyon renklerine sahip SiNP'lerin yüzeyine akrilik asit ekleyerek onları suya dağılabilir hale getirdi. Tilley'nin grubu [30, 31], alilamin molekülleri ile SiNP'lerinin yüzeyini fonksiyonelleştirerek hidrofilik, mavi ışık yayan SiNP'ler üretti. Daha sonra, Swihart'ın ve Lee'nin grupları[32-34], bağımsız olarak, her ikisi de güçlü pH stabilitesi (örneğin, pH 2-12) ile karakterize edilen, misel kapsüllü ve polimer kaplı hidrofilik SiNP'lerin birleştirildiğini bildirdi. Bu yöntemler çalışabilir olmasına rağmen, kaçınılmaz olarak birden fazla sentetik adım içerir

(temelde, iki bağımsız prosedür gereklidir: hidrofobik SiNP'lerinin hazırlanması, ardından SiNP'lerinin yüzey modifikasyonu). Bu kritik konuyu ele almak için, son birkaç yılda bilim insanları, SiNP'lerinin yaygın uygulamalarını büyük ölçüde kolaylaştıran doğrudan sulu sentezine erişim sağlamak için çabalar sarf etmişlerdir.

Mikrodalga avantajlarından (örneğin, sıcaklığın hızlı artışı, reaktantların yerinde ısınması ve çözücülerin homojen ısınması gibi) faydalanarak, He ve çalışma arkadaşları[2, 18,35,36], suya dağılıbilir SiNP'lerinin kolay sentezi için birkaç mikrodalga destekli yaklaşım sundular. Çalışmalarında, silikon nanotelleri (Si-NWs) ve glutarik asiti reaksiyon öncüleri olarak kullanarak, suda dağılıbilir, pH-stabil (pH'lar 1–10 arası), fotostabil (UV ışınlanması süresince başlangıç floresans yoğunluğunun yaklaşık %90'ını koruyan), ve küçük boyutlu (yaklaşık 4 nm) SiNP'ler kolayca hazırlandı. Ayrıca, yazarlar hidrofilik proteinleri biyo-fonksiyonel ligandlar olarak kullanarak, bunları SiNP'lerin yüzeyine doğrudan bağlanabilen, immünofloresan hücresel hedef görüntüleme için hazır hale getirdiler. Si NP'lerin zahmetli üretimi, SiNP'lerin büyük ölçekli sentezini engellediği için, aynı grup aşağıdan yukarıya bir sentez stratejisi başlattı. (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) ve trisodyum sitrat, N<sub>2</sub> doymuş bir sulu çözeltide 10 dakika boyunca basitçe karıştırıldı, karışım mikrodalga destekli reaksiyon kabına transfer edildi, ardından 160 °C'de 15 dakika boyunca mikrodalga ışınlarına maruz bırakıldı. Doğal olarak oda sıcaklığına soğuduktan sonra, mavi ışık yayan, küçük boyutlu (yaklaşık 2.5 nm) SiNP'ler elde edildi, bu da mükemmel suda dağılıbilirlik, yüksek floresans, iyi fotostabilite (örneğin, sürekli UV ışınlamaya maruz bırakıldığında yoğunluğun yaklaşık %90'ını koruma) ve pH stabilitesi (pH 4–11) ile birlikte sağlıklı biyolojik uyumluluk gösterdi. Yukarıdaki çalışmalara dayanarak, Wu ve ark.[37], iki farklı silan molekülü (N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilentiyoamin (DAMO) ve 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan (AEEA)) kullanarak mikrodalga destekli sentez yaklaşımıyla luminesans SiNP'ler sentezledi.

2015 yılında, diatomların benzersiz avantajlarından yararlanarak Wu ve ark. tarafından[2], suya dağılıbilir, floresan SiNP'ler sentezlemek için yeni bir mikrodalga destekli biyomimetik yöntem geliştirildi. Diğer yandan, floresan SiNP'lerin büyük miktarlarda sentezi, geniş kapsamlı uygulamaları için kritik bir önkoşuldur. Son zamanlarda, Zhong ve ark. [38],sulu fazda farklı emisyon renklerine sahip suya dağılıbilir lüminesans SiNP'ler hazırlamak için hafif koşullarda ve düşük maliyetli bir foto-kimyasal yöntem rapor ettiler.

Bu yöntem, kısa bir süre içinde (40 dakikadan az) ayarlanabilir lüminesans renkte büyük miktarlarda SiNP'ler üretebilme yeteneğine sahiptir [39].

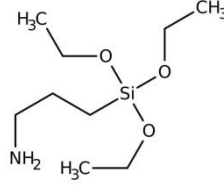
### **1.6 Uygun Maliyetli Yöntem Olarak Silikon Nanoparçacık Sentezi**

Bu tezin de çalışma konusunu oluşturan basit yöntemde, suda çözünür Si NP'ler, silikon kaynağı olarak 3-aminopropiltrioksilan (APTES) ve indirgeme reaktifi olarak L-askorbik asit (AA) kullanılarak oda sıcaklığında sentezlenebilirler [40]. Bu yöntem diğer yöntemlerle (stober tekniği, sol-jel vb.) karşılaştırıldığında oldukça uygun bir maliyet içerir. Kullanılan kimyasal sayısı ve miktarı oldukça azdır. Sentezde kullanılan APTES düşük maliyeti nedeniyle endüstride en çok kullanılan organosilan molekülüdür [41]. Sentez şartları yüksek sıcaklık istemediğinden enerji maliyeti düşüktür. Örneğin sol-jel üretiminde oluşan jellerin nanoparçacıklara dönüşmesi sırasında yüksek ısı gerekir. Üstelik bu yöntemde çok kısa bir sürede, tek bir reaksiyon sisteminde oluşan ürünler zamandan tasarruf ve çok miktarlarda üretime de olanak sağlar.

## 2. MATERYAL VE METHOD

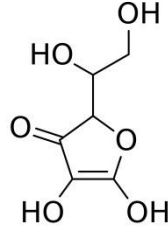
### 2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

**(3-Aminopropil)trietoksisilan (C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>Si) (APTES):** ≥98% saflıkta olup Sigma-Aldrich şirketinden tedarik edilmiştir (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1:** APTES'in kimyasal yapısı.

**L(+)-Askorbik Asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) (AA):** Analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich şirketinden tedarik edilmiştir (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2:** Askorbik asit'in kimyasal yapısı.

HFT marka ters osmoz ilkesiyle çalışan saf su cihazından alınan 2.3 µS iletkenliğe sahip su kullanılmıştır.

### 2.2 Askorbik Asit (AA) Çözeltilerinin Hazırlanması

0.1 M'lık AA çözeltisi: Bir behere 0.88 g L(+)-Askorbik Asit alındı ve balon jodede saf su ile 50 mL'ye tamamlandı.

1 M'lık AA çözeltisi: Bir behere 8.81 g L(+)-Askorbik Asit alındı ve balon jodede saf su ile 50 mL'ye tamamlandı.

### 2.3 Silikon Nanoparçacıklarının (Si NP) Sentezi

Bu çalışmada, suda çözünür Si NP'ler, silikon kaynağı olarak (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES) ve indirgeme reaktifi olarak askorbik asit (AA) kullanılarak basit tek adımlı bir yöntemle sentezlendi. Aşağıda Şekil 2.3'te görüldüğü gibi manyetik karıştırıcı üzerine bir beher konuldu, hazırlanan sıcak su, bu beherin içerisine ilave edilerek bir su banyosu oluşturuldu. Bu su banyosunun içerisine termometre ve üç boyunlu reaksiyon balonu yerleştirildi. Reaksiyon sıcaklığı termometre ile takip edildi.



**Şekil 2.3:** Laboratuvarda Si NP sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği.

Tipik bir sentezde su banyosunun istenilen sıcaklığa gelmesi beklendi. Daha sonra 4 mL saf su reaksiyon balonunun içerisine kondu. Belirli miktar (1.00-3.00 mL) APTES ilave edildi. 10 dk karıştırıldıktan sonra belirli miktar (1.25-5.00 mL) AA çözeltisi ilave edildi. Reaksiyonun sürmesi için belirli bir süre (30-120 dk) beklendi. Reaksiyon sona erdiğinde reaksiyon balonu su banyosundan alındı, soğutuldu ve falkon tüplerinde depolandı. Ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmadı. Yapılan sentezlere ait detaylı bilgiler Tablo 2.1'de düzenlenmiştir.



**Tablo 2.1:** Yapılan deneysel sentezler ve içerikleri.

Örnek No	Derece (°C)	Süre (dk)	APTES miktarı (mL)	Askorbik Asit Molaritesi (M)	Askorbik Asit miktarı (mL)
1	40	30	1.00	0.1	1.25
2	40	60	1.00	0.1	1.25
3	40	90	1.00	0.1	1.25
4	40	120	1.00	0.1	1.25
5	50	30	1.00	0.1	1.25
6	50	40	1.00	0.1	1.25
7	50	60	1.00	0.1	1.25
8	50	70	1.00	0.1	1.25
9	50	80	1.00	0.1	1.25
10	50	90	1.00	0.1	1.25
11	50	120	1.00	0.1	1.25
12	60	30	1.00	0.1	1.25
13	60	60	1.00	0.1	1.25
14	60	90	1.00	0.1	1.25
15	60	120	1.00	0.1	1.25
16	50	60	1.50	0.1	1.25
17	50	60	2.00	0.1	1.25
18	50	60	2.50	0.1	1.25
19	50	60	3.00	0.1	1.25
20	50	60	1.50	0.1	1.50
21	50	60	1.50	0.1	2.00
22	50	60	1.50	0.1	2.50
23	50	60	1.00	1.00	1.00
24	50	60	1.00	1.00	2.00
25	50	60	1.00	1.00	3.00

**Tablo 2.1** (devam)

<b>Örnek No</b>	<b>Derece (°C)</b>	<b>Süre (dk)</b>	<b>APTES miktarı (mL)</b>	<b>Askorbik Asit Molaritesi (M)</b>	<b>Askorbik Asit miktarı (mL)</b>
26	50	60	1.00	1.00	4.00
27	50	60	1.00	1.00	5.00

#### **2.4 Si NP'lerin Karakterizasyonu**

**Ultraviyole-Görünür Işık (UV-Vis) Absorpsiyon Spektrometresi:** Sıvı örnekler kuvars küvet kullanılarak 200 nm ile 900 nm aralığında T80 UV/Vis Spektrometresi (Model 1201) Shimadzu, Kyoto, Japan) ile analiz edildi. Bu cihaz ile hem absorpsiyon hem de reflektans ölçümleri alınmıştır.

**Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR):** FT-IR analizleri 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında 65 model Perkin Elmer FT-IR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm yapılırken numuneler sıvı olduğundan ATR modu kullanılmıştır.

**Fotoluminesans (PL) Spektrometresi:** Sıvı örneklerin luminesans ölçümleri PL sistemi (zaman ölçümlü düşük fotoluminesans sistemi) ile Andor SR-5004-B1 markalı cihaz kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin 350 nm ile 900 nm arasında dalga boylarına sahip ışık ile uyarılması sonucu ortaya çıkan emisyon spektrumu elde edilmiştir.

**Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM):** Sıvı numuneler 100 kat saf su ile seyreltilerek bakır grid üzerine damlatılmış ve etüvde kuruması beklenmiştir. Daha sonra bakır gridler üzerinden TEM fotoğrafları, JEOL JEM-1400 PLUS markalı cihaz kullanılarak çekilmiştir.

##### **2.4.1 Reflektans Ölçümü Yoluyla Band Gap Hesaplamaları**

Sentezlenen örneklerin yüzde reflektans (%R)–dalga boyu grafikleri T80 UV/Vis Spektrometresi kullanılarak alınmıştır (Şekil 2.4(a) ve Şekil 2.4(b)). Bu grafikler kullanılarak McLean analizi yapılmıştır.

Geçiş türünü belirlemek ve optik bant aralığını (band gap) hesaplamak için kullanılan McLean analizi (McLean 1960) aşağıdaki gibidir:

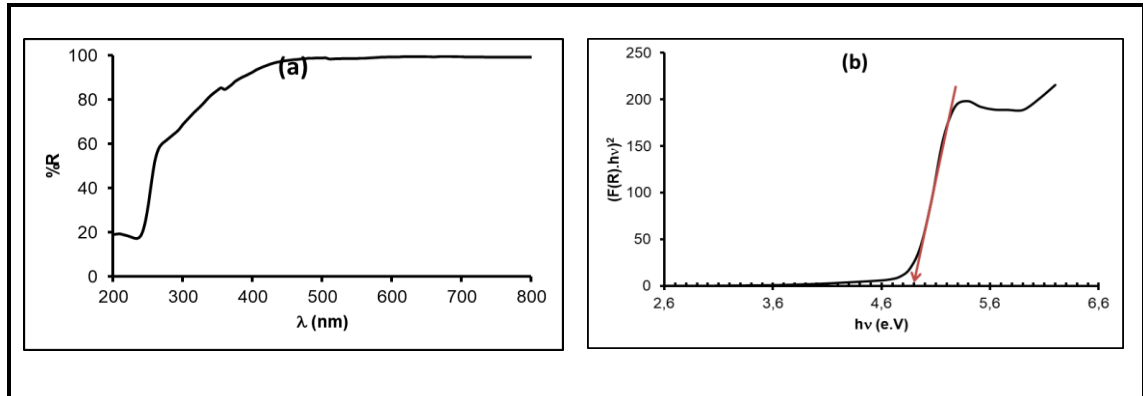
$$F(R).hv=k (hv - E_g)^{1/n}, \quad (2.1)$$

burada k, geçiş olasılığına bağlı bir sabiti temsil eder ve  $E_g$ , optik bant aralığıdır.  $F(R)$ , Kubelka–Munk işlevidir:

$$F(R)=(1-R)^2/2R, \quad (2.2)$$

burada R yansıtma ve s saçılma faktörüdür. n,  $(F(R) hv)^n$ 'yi  $hv$ 'ye karşı çizerek belirlenebilir ve geçiş türünü belirtir:  $n=2$  doğrudan izin verilen geçişler için,  $n=2/3$  doğrudan yasak geçişler için,  $n=1/2$  dolaylı izin verilen geçişler için, ve dolaylı yasaklı geçişler için  $n=1/3$ . En iyi doğrusal uyum, numuneler için  $n=2$  olarak belirlendi. Doğrudan izin verilen geçişler olarak hesaplandı ve eşitlik (2.1) aşağıdaki şekile dönüştürüldü [42].

$$F(R).hv=k (hv - E_g)^{1/2}. \quad (2.3)$$



**Şekil 2.4:** 40 °C 30 dk'da hazırlanan örneğin  $(F(R) hv)^2$ 'ye karşı  $hv$  grafiği.

Şekil 2.4'te örnek bir grafik gösterilmiştir. Bu grafik 1 numaralı örneğin (40 °C 30 dk)  $(F(R) hv)^2$ 'ye karşı  $hv$  grafiğidir ve band aralığının yaklaşık 4.90 eV olduğu bulunmuştur. Sentezlenen bütün örneklerin optik band aralığı bu yöntemle bulunmuş ve aşağıdaki Tablo 2.2'de düzenlenerek gösterilmiştir.

**Tablo 2.2:** Sentezlenen örneklerin optik band aralığı.

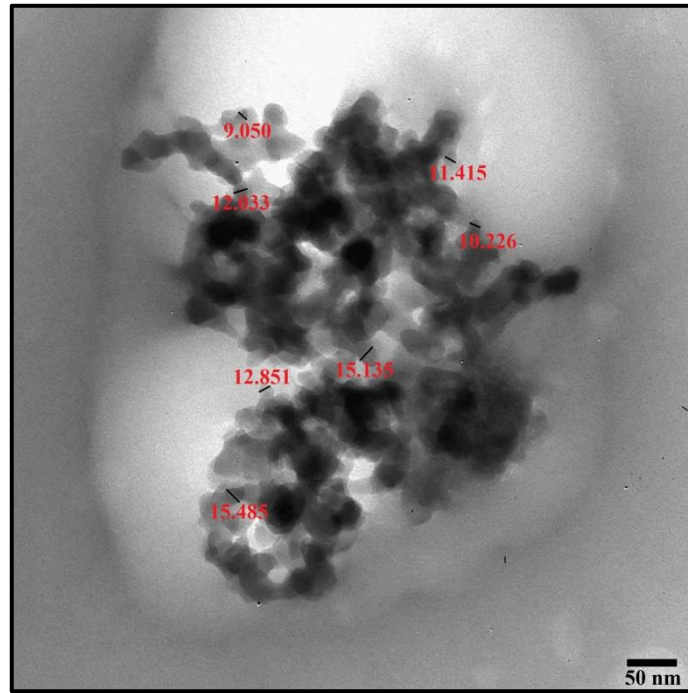
<b>Örnek No</b>	<b>1. Band gap Enerjisi (eV)</b>	<b>2.Band gap Enerjisi (eV)</b>
1	4.90	-
2	5.00	-
3	4.75	-
4	4.78	-
5	4.70	-
6	4.75	4.10
7	4.75	-
8	4.85	-
9	4.81	-
10	4.88	-
11	5.00	5.95
12	4.25	5.70
13	4.20	4.70
14	5.05	5.60
15	4.75	5.25
16	4.80	-
17	5.00	5.80
18	5.10	6.00
19	5.00	5.80
20	3.95	-
21	4.35	-
22	4.20	-
23	3.20	4.70
24	3.50	4.70
25	4.10	5.10
26	4.00	5.70

**Tablo 2.2** (devam)

<b>Örnek No</b>	<b>1. Band gap Enerjisi (eV)</b>	<b>2.Band gap Enerjisi (eV)</b>
27	4.00	5.30

#### 2.4.2 TEM analizi yoluyla parçacık boyut ve dağılımları hesabı

7, 16 ve 20 numaralı örneklerin TEM analizleri alınmıştır. Bu örneklerin parçacık boyutu aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi çekilen TEM fotoğrafları üzerinden ImageJ programı kullanılarak belirlendi ve toplam 293 tane parçacık boyutu ölçüldü. ImageJ programından alınan veriler excelde toplanarak her birinin ortalama parçacık boyutu ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



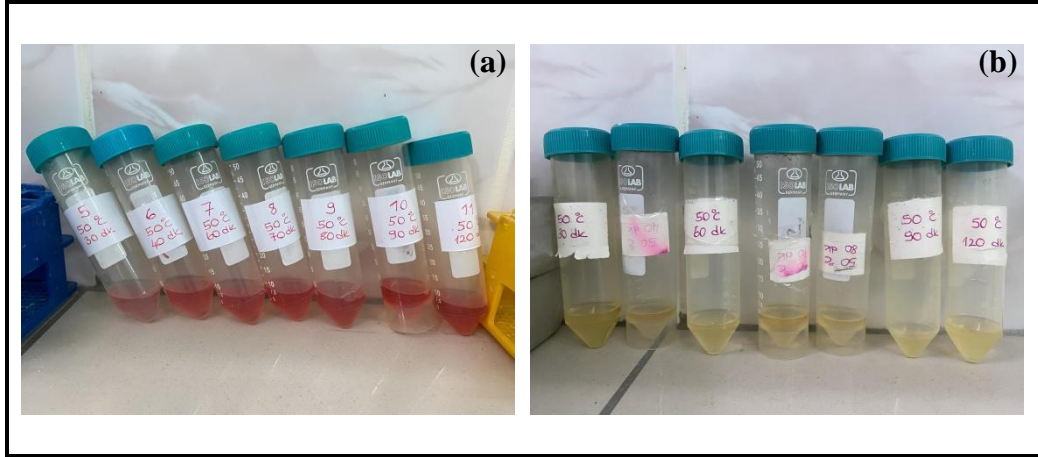
**Şekil 2.5:** Örnek 16 (50 °C 60 dk 1.50 mL APTES 0.1 M 1.25 mL AA)’nın TEM görüntüsü.

**Tablo 2.3:** Örneklerin TEM fotoğraflarından hesaplanan parçacık boyutları ve standart sapmaları.

<b>Örnek No</b>	<b>Ortalama Parçacık Boyutu (nm)</b>	<b>Standart Sapma</b>
7	10.512	5.461
16	11.884	7.205
20	8.508	2.832

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma boyunca 27 adet sentez yapılmış, sentezlerde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, APTES miktarı ve askorbik asit miktarı incelenmiştir. Sentezlerde ortaya çıkan ürünlerin özellikleri UV absorbansları, FTIR spektrumları, Reflektans grafikleri, PL grafikleri ve TEM analizleri alınarak incelenmiştir.



**Şekil 3.1:** Sentezlenen örneklerin taze (a) ve yaklaşık 3 ay boyunca bekletilmiş (b) renkleri.

Örneklerin Şekil 3.1(a)'da taze hazırlanmış ve Şekil 3.1(b)'de yaklaşık 3 ay boyunca bekledikten sonra renkleri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi ilk sentezlendiğinde pembe olan çözeltiler daha sonra açık sarı renge dönüşmüştür. Bu yüzden UV absorpsiyon grafikleri bir örnek için iki kez alınmıştır.

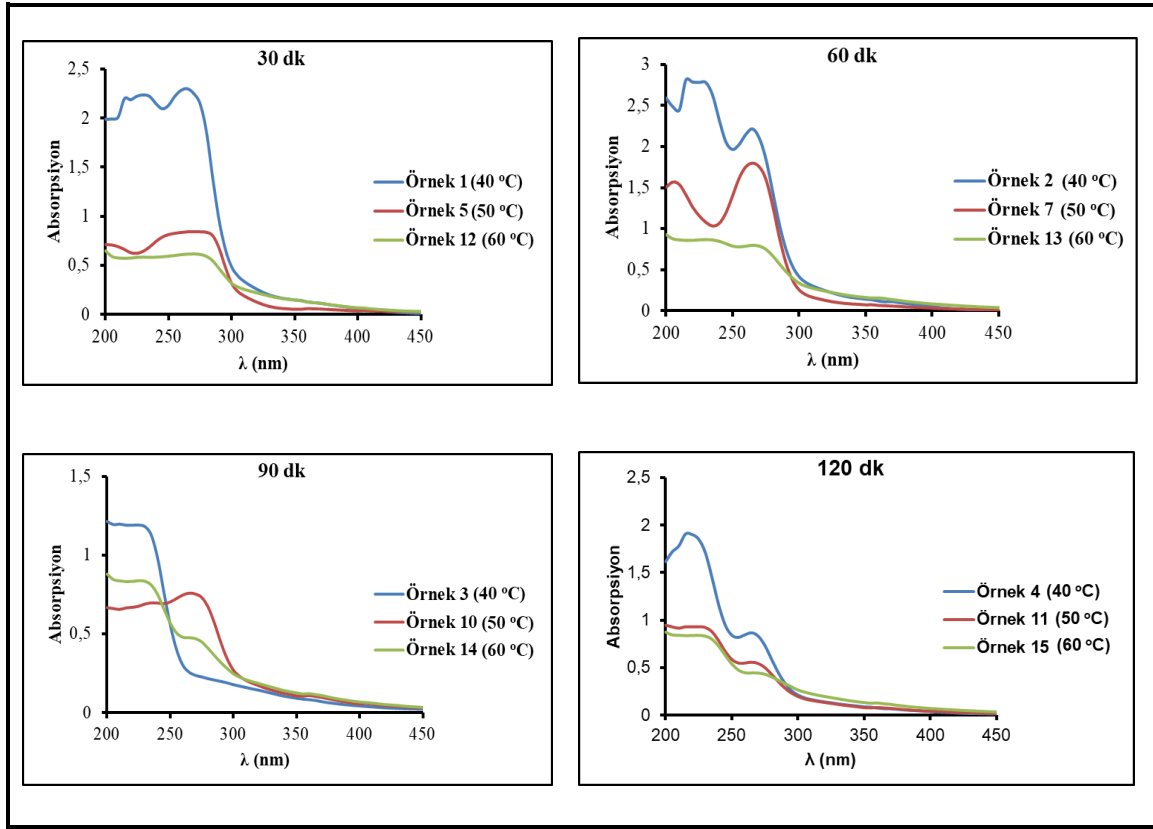
Yeni sentezlenmiş örnekler UV lambası altında zayıf ışılda gösterirken örneklerde 1-2 gün bekledikten sonra daha kuvvetli ışılda gözlenmiştir.

#### 3.1 Sıcaklık Etkisi

Sentezlenen örneklerin özellikleri üzerine sıcaklığın etkisini görebilmek için diğer bütün sentez parametreleri sabit tutularak sıcaklık değiştirilmiştir.

Bunun için ilk yapılan seride; 30 dk'lık reaksiyon süresi içerisinde 0.1 M'lık AA dan 1.25 mL ve APTES'ten 1.00 mL kullanılarak sıcaklık 40 °C (1 nolu örnek), 50 °C (5 nolu örnek) ve 60 °C (12 nolu örnek) olacak şekilde bir seri sentez yapılmıştır. Bu seri, reaksiyon süresi 60, 90 ve 120 dakika olacak şekilde tekrar edilmiştir. Böylece reaksiyon süresi arttıkça, sıcaklığın etkisini daha iyi görebilmek amaçlanmıştır.

Şekil 3.2’de bu serilere ait UV absorpsiyon ölçüm grafikleri verilmiştir.



**Şekil 3.2:** 0.1 M’lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisi.

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi tüm örnekler, 300 nm’nin altındaki dalga boylarında güçlü absorpsiyona sahiptirler. 450 nm dalga boyundan sonraki bölgede herhangi bir absorpsiyon gözlenmediğinden grafikler 200-450 nm dalga boyu arasında gösterilmiştir.

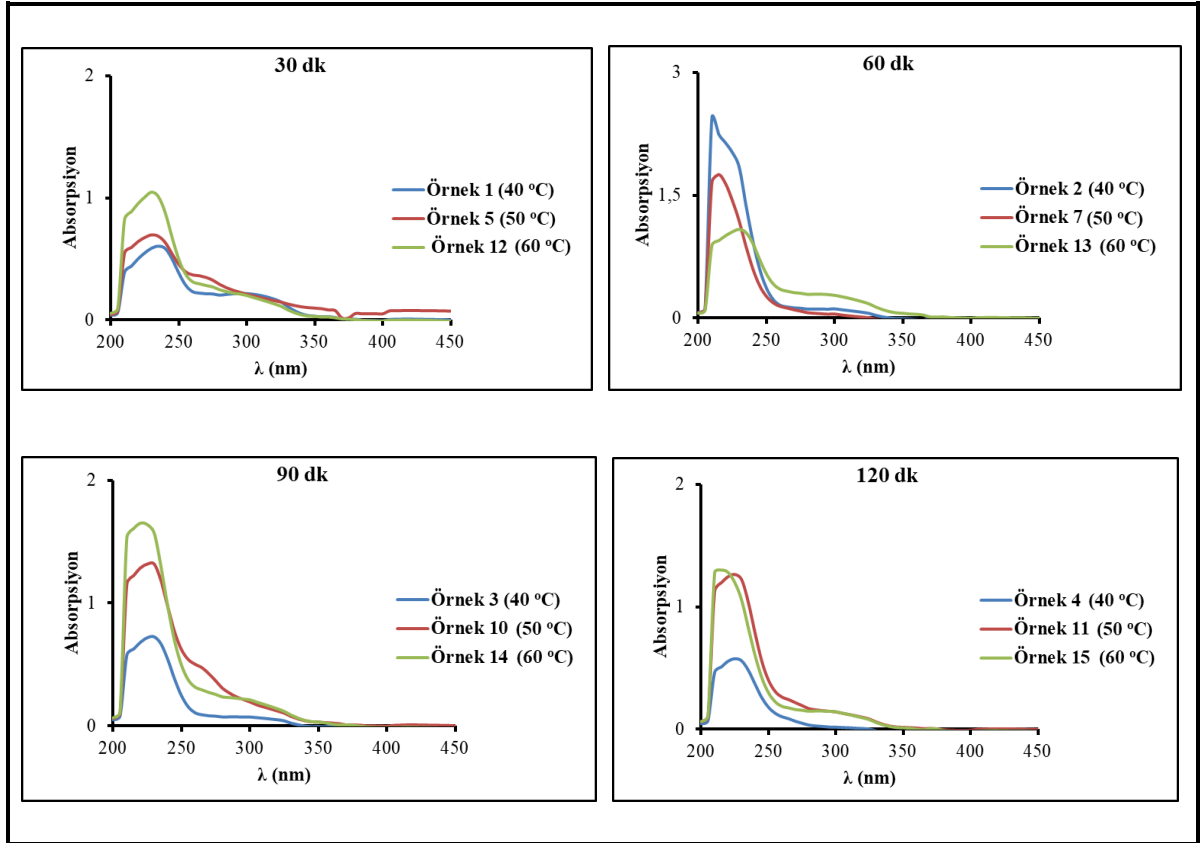
Literatürde Si NP’nin karakteristik absorbans bandı 200 ile 250 nm arasında gösterilmiştir [6]. Bu absorbans bandı sentezlenen tüm örneklerin grafiklerinde olmakla birlikte, 250 ile 300 nm arasında maksimumu yaklaşık 265 nm’lerde çıkan absorbanslar da görülmüştür. Bunun nedeni indirgenmemiş organosilanlar (APTES molekülleri) [43,44] ya da Si NP’nin etrafındaki ışıdayan gruplar olabilir. Bu absorbans piklerinin şiddeti genellikle sıcaklık arttıkça azalmıştır. Sadece reaksiyon süresi 90 dk olan örnekte sıcaklık arttıkça önce artmış daha sonra azalmıştır.

Absorbans grafiklerinde 200-250 nm dalga boyu arasında da pikler sıcaklık arttıkça genişleyerek diğer absorbans bandıyla birleşmiş ve güçlenmiştir. Ek olarak 300-400 nm



arasındaki absorbans da artmıştır. Böylece sıcaklık arttıkça kuvvetli UV absorbansı yapan Si NP'lerin oluşumunun hızlanmış olduğu söylenebilir. Ayrıca nanoparçacıklara bağlı grupların sıcaklıktan etkilendiği de görülmektedir.

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi örneklerin yaklaşık 3 ay sonra yeniden UV absorpsiyon analizi yapılmıştır.

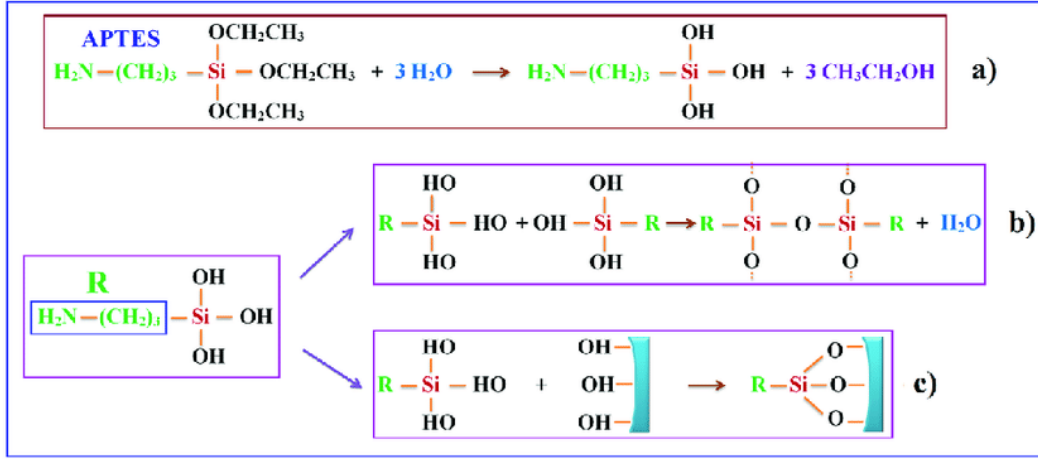


**Şekil 3.3:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisinin yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.

Şekil 3.3'te 200-250 nm dalga boyu aralığındaki absorpsiyon piklerinin zamanla kuvvetlendiği bütün örneklerin grafiklerinde görülmüştür. Reaksiyon süresi 60 dk olan örnek dışında diğer bütün örneklerin absorpsiyon grafiklerinde sıcaklık arttıkça şiddet artmıştır. Örnekler bekledikçe absorbanslar sola doğru kaymış ve UV bölgesindeki ışık etkileşimleri artmıştır.

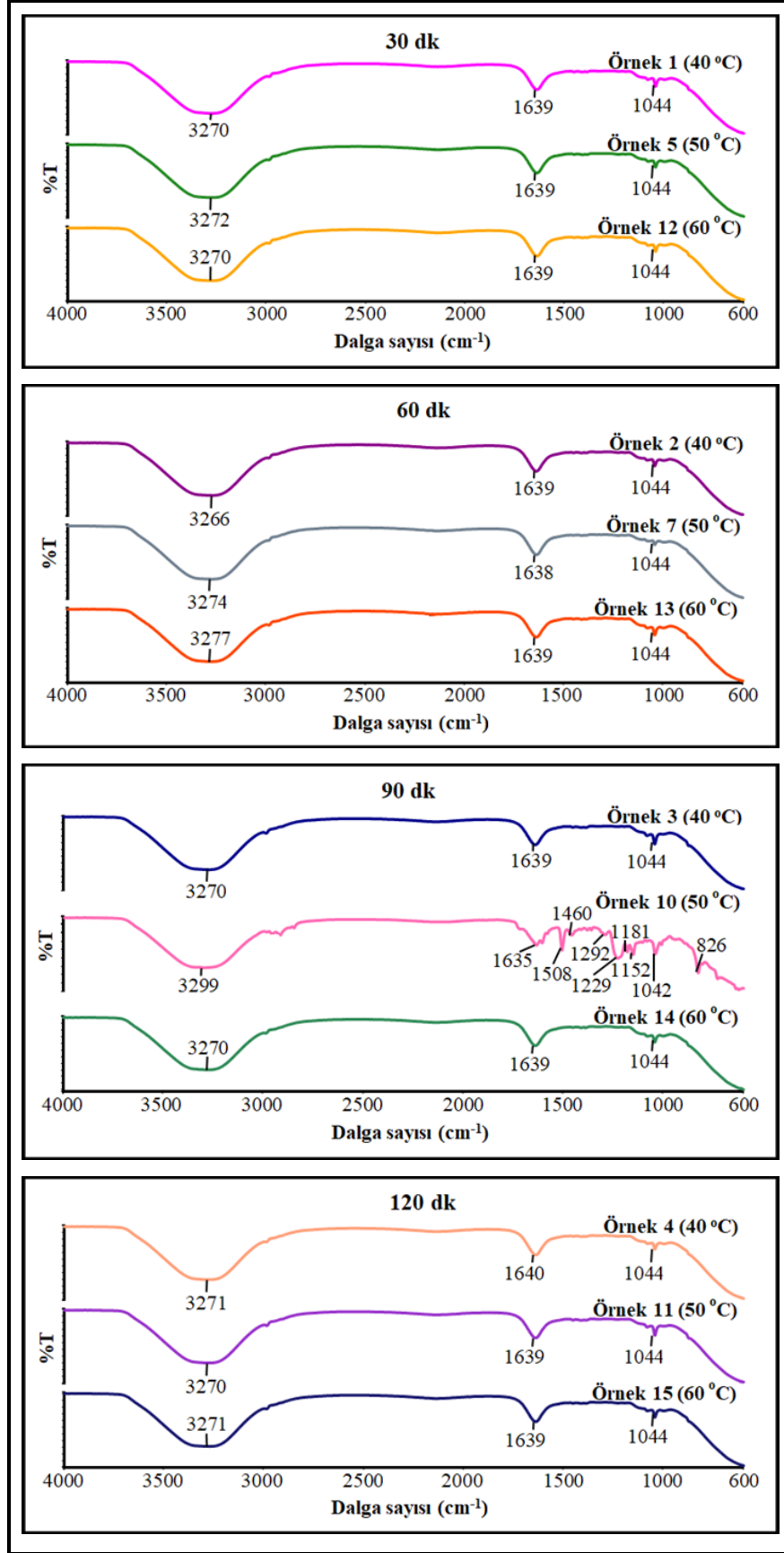
APTES molekülleri hidroliz olduktan sonra kendi arasında kondenzasyon reaksiyonu vererek silika moleküllerine dönüşür[45], bu durum Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Bu

reaksiyon APTES in askorbik asitle olan indirgenme reaksiyonlarına göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Oda sıcaklığında bekledikçe bu reaksiyonlar devam etmiş ve Si NP'ler ile etkileşim artmıştır.



**Şekil 3.4:** APTES moleküllerinin hidrolizi (a), kendi aralarındaki reaksiyonu (b) ve OH grubu olan materyallerle (örneğin AA gibi) reaksiyonu.

Si NP'li örneklerde çeşitli fonksiyonel grupların varlığını doğrulamak için bir de infrared spektroskopik analizi yapılmış ve Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

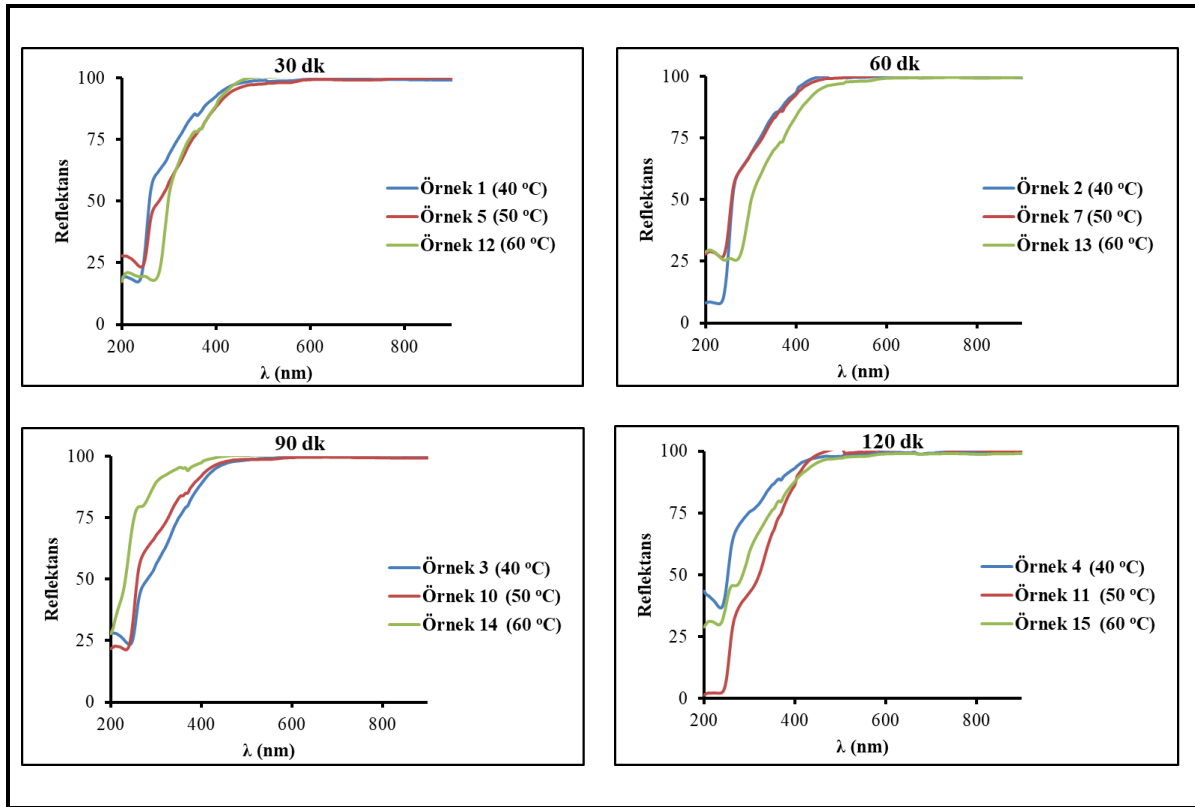


**Şekil 3.5:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisi.

Şekil 3.5'teki FT-IR grafiklerine bakıldığında  $3270\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler ve  $1639\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler N-H gerilme bükülme titreşimine aittir [4].  $1044\text{ cm}^{-1}$  civarındaki keskin absorpsiyon zirvesi, Si-O-Si bağının titreşimsel gerilmesine karşılık gelir [40]. 10 numaralı örnekte  $826\text{ cm}^{-1}$ 'deki sinyal, Si-N germe titreşimlerine aittir [46].  $1508\text{ cm}^{-1}$  ve  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'deki sinyal N-H ve O-H gerilme titreşimi sergiler [6].  $1152-1181\text{ cm}^{-1}$ 'deki sinyaller Si-O-Si simetrik germe titreşimini gösterir [26].  $1229-1292\text{ cm}^{-1}$ 'deki sinyaller Si-C'nin karakteristik absorpsiyonunu gösterir [47].

FTIR sonuçları, ortaya çıkan Si NP'li örneklerin büyük miktarda amino grubuna sahip olduğunu göstermiştir

Örneklerin optik band aralığını belirlemek için %R-dalga boyu grafiği çizilmiştir. Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.6:** 0.1M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisi.

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi 30 dk'da yapılan örnekler yaklaşık 450 nm dalga boyunda saçılma yapmaya başlamıştır. İlk önce 5 numaralı örnekte saçılma azalma göstermiş sonra 1 numaralı örnekte ve en son 12 numaralı örnekte saçılma azalma göstermiştir. Saçılmanın

ilk bittiği örnek 12 numaralı örnek olmuştur. 60 dk'da yapılan örnekler için 13 numaralı örnek ilk, 7 numaralı örnek ikinci ve son olarak 2 numaralı örnek azalma göstermiştir. 13 numaralı örneğin yaklaşık 300 nm dalga boyunda azalması durmuş ve sola doğru emisyon göstermeye başlamıştır. 2 ve 7 numaralı örneklerin yaklaşık 200 nm dalga boyunda azalması bitmiş ve emisyon göstermeye başlamıştır. 90 dk'da yapılan örnekler için 3 numaralı örnek önce, 10 numaralı örnek sonra ve en son 14 numaralı örnekler azalma göstermiştir. 120 dk'da yapılan örnekler için 11 numaralı örnek ilk, 15 numaralı örnek ikinci ve son olarak 4 numaralı örnek azalma göstermeye başlamıştır.

Sıcaklık arttıkça saçılmalardaki dalga boyu büyümüştür. Bu ortamdaki parçacık boyutlarının büyüdüğünü gösterebilir.

Şekil 3.6'daki grafiklerden yola çıkarak McLean analizi yapılmış ve Tablo 3.1'de görülen band aralıkları hesaplanmıştır.

**Tablo 3.1:** McLean analizi sonucu hesaplanan band aralıkları.

		Band gaps (eV)			
Sıcaklık	Zaman	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk
40 °C		4.90	5.00	4.75	4.78
50 °C		4.70	4.75	4.88	5.00
60 °C		4.25	4.20	5.05	4.75

Tablo 3.1'de görüldüğü gibi, örneklerin band aralıkları 4.20 eV ile 5.05 eV arasında değişmektedir.

Literatürde Si parçacıklarının bandgap değeri 1.17 eV olup, SiO<sub>x</sub> yapıları için 3.8 eV'dan büyük olduğu belirtilmiştir [48]. Böylece oluşan nanoparçacıkların yapısında Si-O bağlarının olduğu ve etrafındaki amin grupları nedeniyle de daha yalıtkan yapılara dönüştüğü görülmektedir.

Askorbik asit olan reaksiyon kısa sürelerde baskındır ve sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlandığından bandgap değerleri düşmüştür. Ancak reaksiyon süresi arttıkça APTES moleküllerinin kendi aralarındaki reaksiyonu da etkin hale geldiğinden Si-O bağlarının

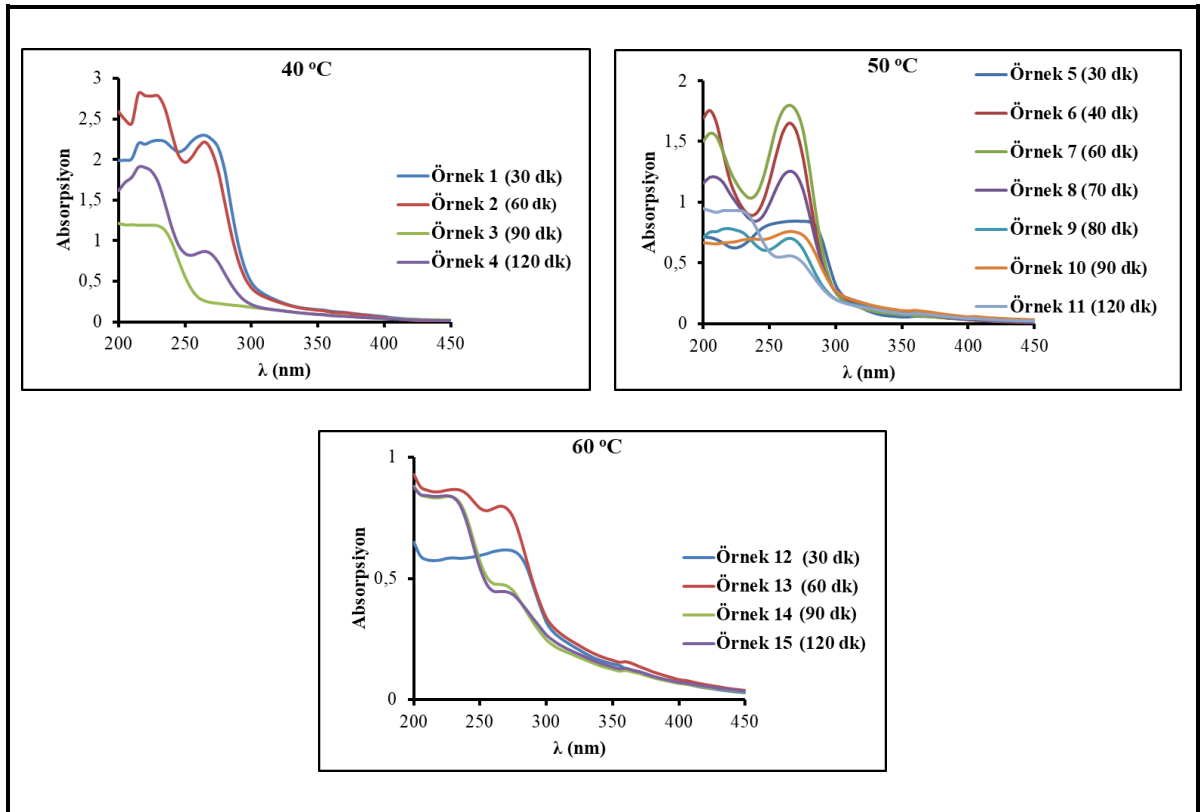
miktarı artmış ve band gap büyümüştür. Parçacıkların etrafındaki gruplar band gap değerleri üzerinden yola çıkılarak yapılan parçacık boyutu yorumlarını zorlaştırmaktadır.

### 3.2 Zaman Etkisi

Sentezlenen örneklerin özellikleri üzerine reaksiyon zamanının etkisini daha iyi görebilmek için özellikle 50 °C'deki sentez için 7 farklı reaksiyon süresi çalışılmıştır.

Bunun için ilk yapılan seride; 40 °C'lik reaksiyon sıcaklığı içerisinde 0.1 M'lık AA dan 1.25 mL ve APTES den 1.00 mL kullanılarak 30 dk (1 nolu örnek), 60 dk (2 nolu örnek), 90 dk (3 nolu örnek) ve 120 dk (4 nolu örnek) olacak şekilde bir seri sentez yapılmıştır. Bu seri, reaksiyon sıcaklığı 60 °C olarak tekrar edilmiştir. Ayrıca 50 °C için bunlardan farklı olarak 40 dk, 70 dk, 80 dk ilave edilerek toplam 7 farklı reaksiyon süresi olacak şekilde tekrar edilmiştir.

Şekil 3.7'de bu serilere ait UV absorpsiyon ölçüm grafikleri verilmiştir.

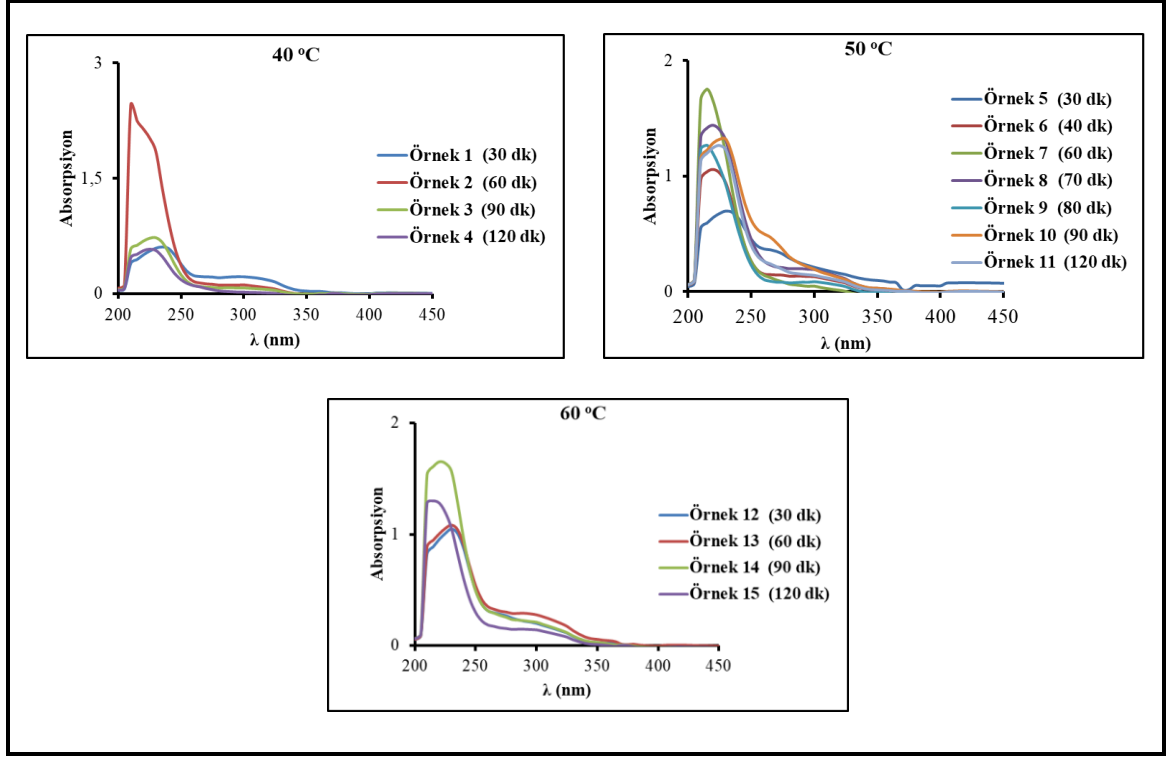


**Şekil 3.7:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) etkisi (50 °C'de ek olarak 40 dk, 70 dk ve 80 dk çalışılmıştır).

Şekil 3.7’de görüldüğü gibi 40 °C’de yapılan sentezlerde reaksiyon süresi arttıkça 250-300 nm dalga boyu arasındaki pikler zayıflamıştır, reaksiyon süresi 90 dk olan sentezde ise neredeyse hiç absorpsiyon piki gözlenmemiştir. 200-250 nanometre dalga boyu arasındaki pikler ise reaksiyon süresi arttıkça kuvvetlenmiştir. 50 °C’de yapılan sentezlerde reaksiyon süresi 250-300 nm dalga boyu arasında kuvvetliden zayıfa doğru 60 dk, 40 dk, 70 dk, 30 dk, 90 dk, 80 dk ve 120 dk; 200-250 nm dalga boyu arasında ise 40 dk, 60 dk, 70 dk, 120 dk, 80 dk, 30 dk ve 90 dk olarak sıralanır. 60 °C’de yapılan sentezlerde reaksiyon süresi 250-300 nm dalga boyu arasında kuvvetliden zayıfa doğru 60 dk, 30 dk, 90 dk ve 120 dk olarak sıralanır. 200-250 nm dalga boyu arasında ise 60 dk en kuvvetli, 90 dk ve 120 dk eşit ve 30 dk en zayıf absorpsiyon şiddeti göstermiştir.

Deneysel hata çerçevesinde pik şiddetleri ile reaksiyon süreleri arasında tam bir doğrusallık olmasada genel eğilim reaksiyon süresi arttıkça 250-300 nm arasındaki absorpsiyonun azaldığı ve 200-250 nm arasındaki absorpsiyonun arttığı şeklindedir. Böylece reaksiyon süresi arttıkça UV ışığında Si NP’leri karakterize eden absorpsiyonlar kuvvetlenmiş ve daha belirgin hale gelmiştir.

Şekil 3.8’de görüldüğü gibi örneklerin yaklaşık 3 ay sonra yeniden UV absorpsiyon analizi yapılmıştır.

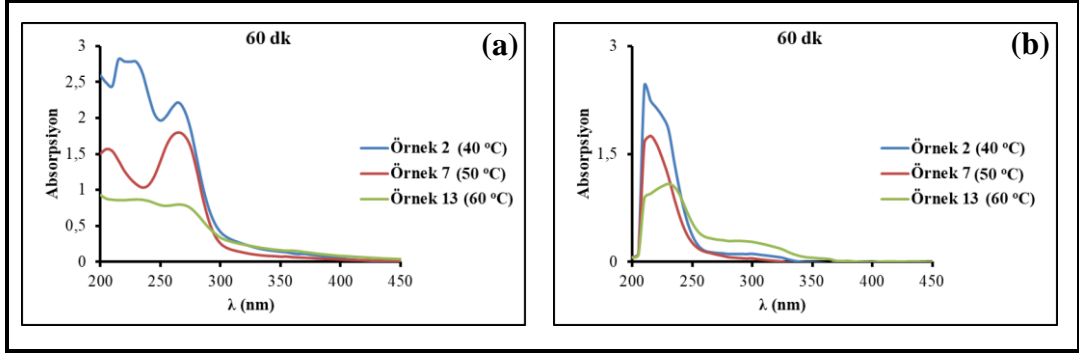


**Şekil 3.8:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi(50 °C'de ek olarak 40 dk, 70 dk ve 80 dk çalışılmıştır).

Şekil 3.8'de, 40 °C, 50 °C ve 60 °C'de yapılan sentezlerin tümünde 250-300 nm dalga boyundaki pikler 200-250 nm dalga boyuna kaymıştır. 40 °C'de reaksiyon süresi absorpsiyon şiddetine göre kuvvetliden zayıfa doğru 60 dk, 90 dk, 30 dk ve 120 dk; 50 °C'de 60 dk, 70 dk, 90 dk, 120 dk, 80 dk, 40 dk ve 30 dk; 60 °C'de 90 dk, 120 dk, 60 dk ve 30 dk olarak sıralanır.

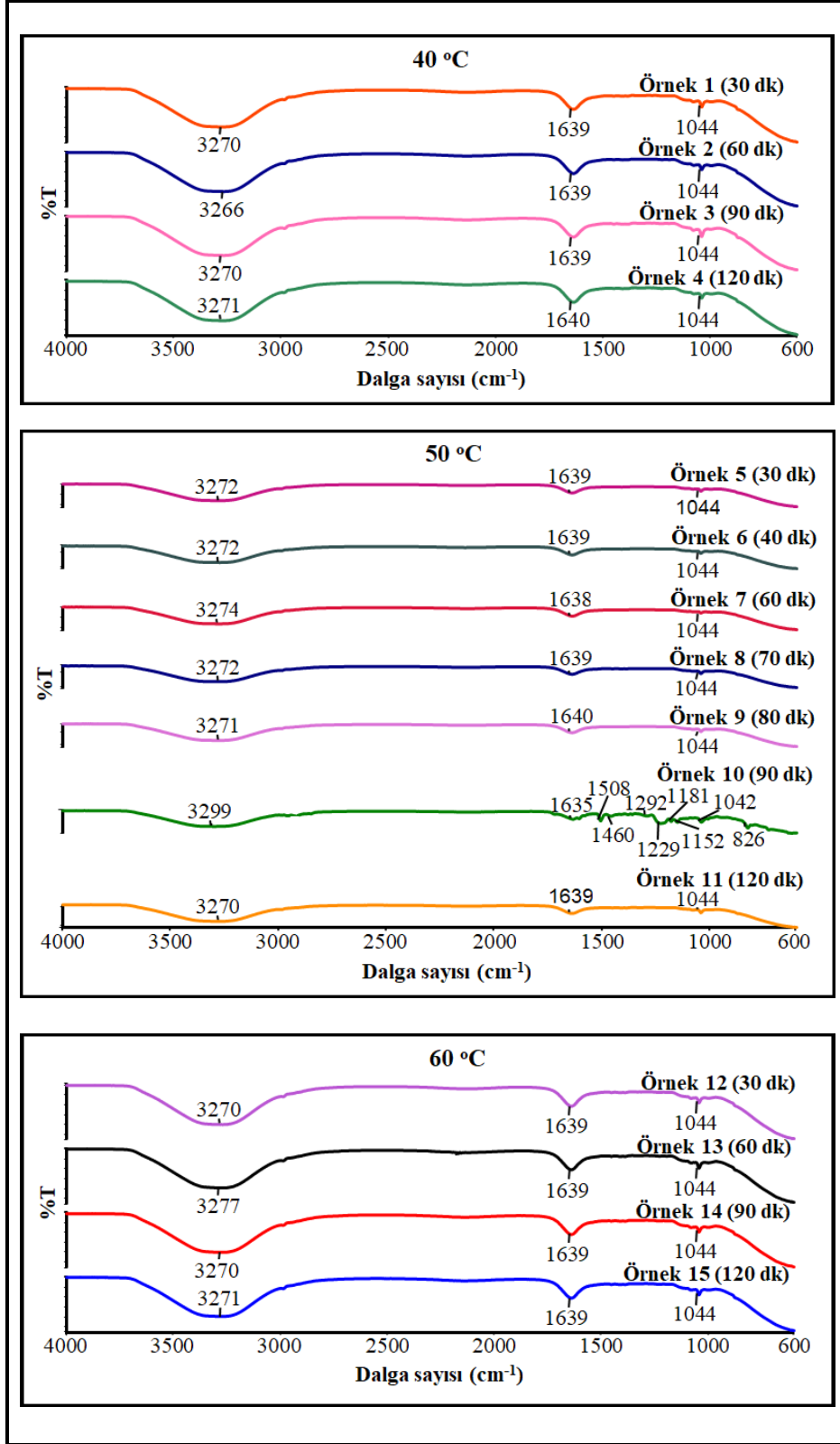
Si NP'lerin ışık etkileşimlerinin bekleme sürelerinden etkilendiği ve absorbansların sola kaydığı bir kez daha görülmüştür (Şekil 3.9).





**Şekil 3.9:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda taze hazırlanmış (a) ve yaklaşık 3 ay bekletilmiş (b) sentezlerinde sıcaklığın (40 °C, 50 °C ve 60 °C) etkisi.

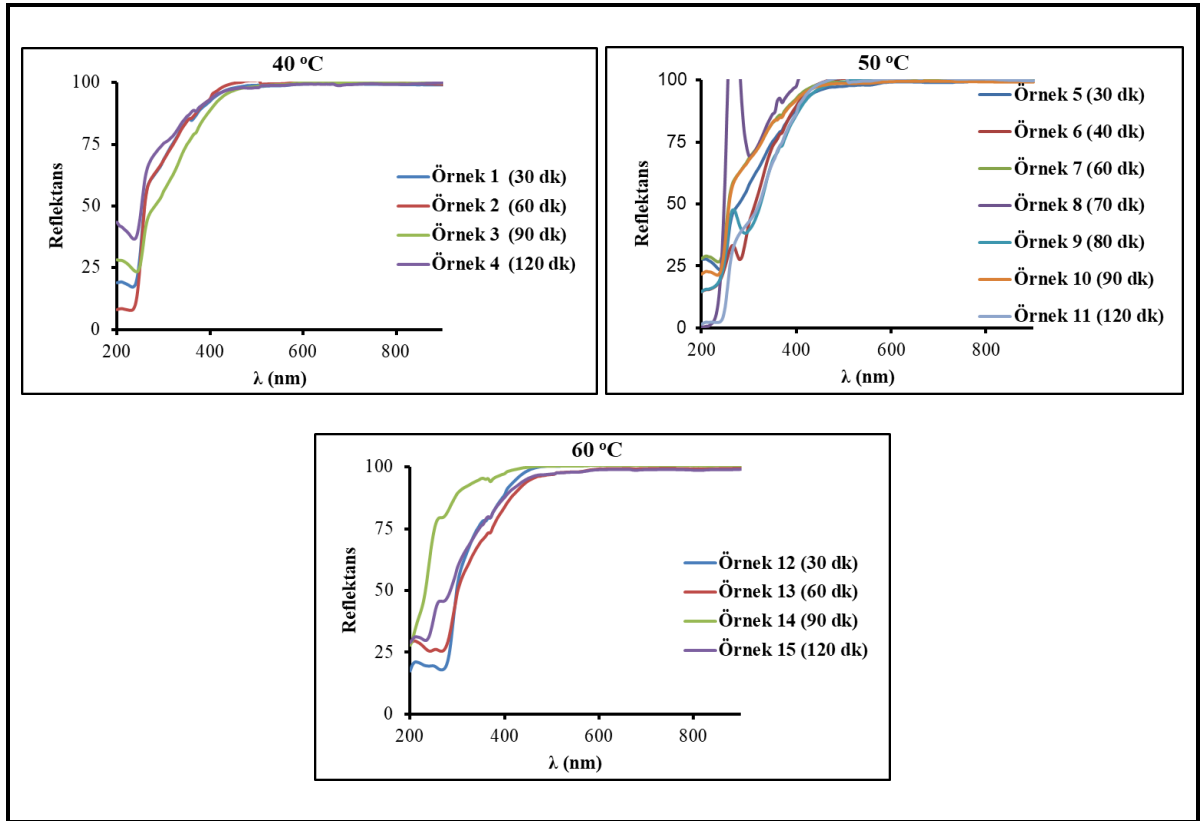
Bu sentezde Si NP'li örneklerde çeşitli fonksiyonel grupların varlığını doğrulamak için bir de infrared spektroskopik analizi yapılmıştır Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.10:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) etkisi (50 °C'de ek olarak 40 dk, 70 dk ve 80 dk çalışılmıştır).

Şekil 3.10'deki FT-IR grafiklerine bakıldığında Şekil 3.5'te görüldüğü gibi örnek 10 dışında benzer pikler oluşmuştur.  $1639\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler ve  $3270\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler N-H gerilme ve bükülme titreşimine aittir [4].  $1044\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler Si-O-Si gerilme titreşimlerinin katkısının göstergesidir [40]. 10 numaralı örnekte  $826\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, Si NP'lerdeki Si-N germe titreşimlerine atfedilir [47].  $1508\text{ cm}^{-1}$  ve  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler N-H ve O-H gerilme titreşimini sergiler [6].  $1152\text{-}1181\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler Si-O-Si simetrik germe modunu gösterir [26].  $1229\text{-}1292\text{ cm}^{-1}$ 'deki sinyaller Si-C bağının titreşimsel gerilmesini göstermektedir [47]. Örnek 10'daki farklılıklar dışında zaman arttıkça fonksiyonel gruplarda başka bir değişim gözlenmemiştir.

Örneklerin optik band aralığını belirlemek için %R-dalga boyu grafiği çizilmiş ve Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

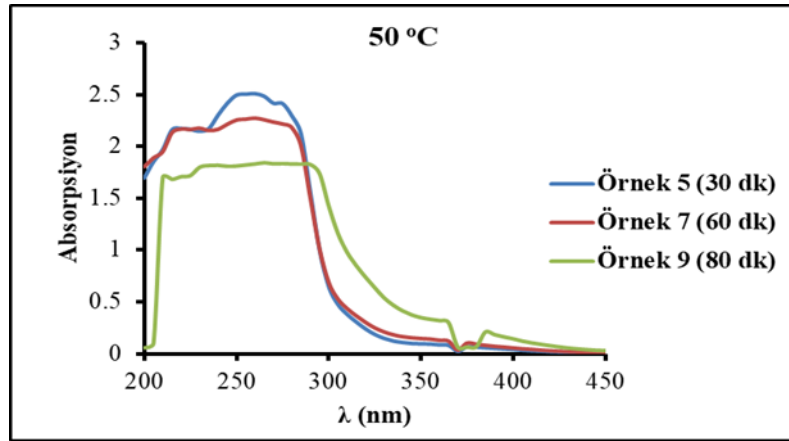


**Şekil 3.11:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) etkisi (50 °C'de ek olarak 40 dk, 70 dk ve 80 dk çalışılmıştır).

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi 40 °C'de yapılan sentezlerde 1 ve 4 numaralı örnek ilk, 3 numaralı örnek ikinci ve 2 numaralı örnek en son saçılmaya başlamıştır. Örneklerin

sırasıyla 4, 3, 1 ve 2 saçılmalarındaki azalma durmuş yaklaşık 200 nm dalga boyunda saçılma artış göstermiştir.

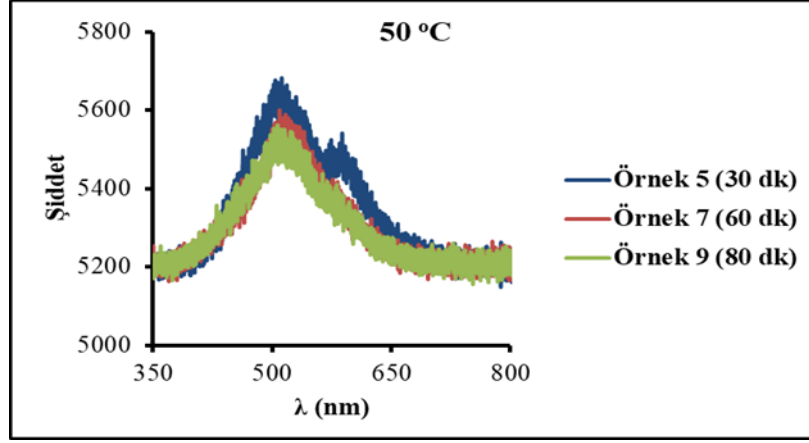
50 °C’de yapılan sentezlerde bütün örnekler neredeyse aynı anda saçılma göstermeye başlamıştır. 6, 8 ve 9 numaralı örnekler yaklaşık 270 nm dalga boyunda keskin saçılma göstermiş 8 numaralı örnek en çok saçılma göstermiştir. 5, 7 ve 10 numaralı örnekler yaklaşık 200 nm dalga boyunda saçılma göstermiştir. 60 °C’de yapılan sentezlerde 13 ve 15 numaralı örnekler ilk, 12 numaralı örnek ikinci ve 14 numaralı örnek en son saçılmada azalma göstermiştir. 12, 13, 14 ve 15 numaralı örnekler yaklaşık 200 ve 270 nm dalga boylarında saçılma göstermiştir. Örneklerin sırasıyla 15, 13, 12 ve 14 olmak üzere saçılmadaki azalmaları sonlanmıştır.



**Şekil 3.12:** 0.1 M’lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk ve 80 dk) etkisi.

Şekil 3.12’de görüldüğü gibi yeni ve taze olarak hazırlanmış sentezlerde örnekler yaklaşık 200-300 nm dalga boyu arasında absorpsiyon şiddeti göstermiştir. Reaksiyon süresi arttıkça absorpsiyon şiddeti azalmıştır.

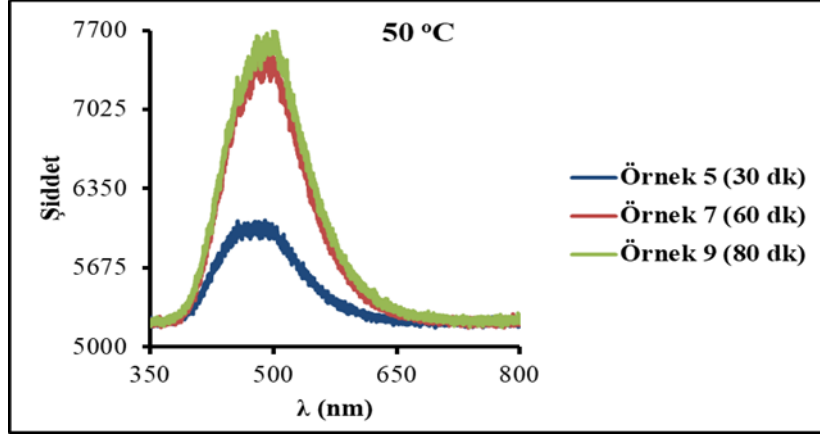
Bu sentezlerden reaksiyon süreleri 30 dk (örnek 5), 60 dk (örnek 7) ve 80 dk (örnek 9) olan sentezlere 349 nm dalga boyunda lazer uyarması yapılarak oda koşullarında PL uyarma ve emisyon spektrumları yapılmıştır. Foto lüminesans spektroskopisi kullanılarak elde edilen emisyon spektrumları Şekil 3.13’te gösterilmektedir. Ayrıca yaklaşık 3 ay sonra bir PL uyarma ve emisyon spektrumları daha alınmıştır. Bununla ilgili grafikte Şekil 3.14’te gösterilmektedir.



**Şekil 3.13:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk ve 80 dk) etkisi.

Şekil 3.13'te görüldüğü gibi Si NP'li örneklerin floresans spektrumları, uyarılmaya bağlı floresan davranışını gösterir. Şekildeki fotoluminesans spektrumundan görüldüğü gibi örnekler UV bölgede ışığı güçlü bir şekilde absorblayarak yaklaşık 520 nm dalga boyunda geniş band spektrumu göstermiştir. Benzer şekilde literatürde Si NP'lerin oluşumunda floresans emisyonunun 520 nm olduğu bildirilmiştir [40]. Reaksiyon süresi 30 dk'da gerçekleştirilen sentezde 60 dk ve 80 dk'da gerçekleştirilen sentezlerden farklı olarak yaklaşık 580 nm dalga boyunda da dar band spektrumu göstermiştir. Reaksiyon süresi arttıkça 520 nm'deki emisyon şiddeti azalmıştır. PL tepe noktaları ve absorpsiyon tepe noktaları ile iyi optik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Örneklerin şiddeti büyükten küçüğe 5, 7 ve 9 olarak sıralanır. Işıma yapan bölgelerde dalga boyu farklılaşmıştır.

Geniş bandlar ligandlar için genellikle yakın UV ve görünür bölgede meydana gelen geçişler için  $n \rightarrow \pi^*$  veya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olabilir. Floresansın nedeni tam olarak açık değildir, emisyon iki kaynağa atfedilebilir, bunlardan biri, çekirdek  $sp^2$  konjugasyonundan ( $sp^2$  kümeleri) sonraki içsel bir bant boşluğu ile ilgilidir. Bu kaynağın floresansı,  $sp^2$  bölgelerinin  $\pi$  durumları tarafından kontrol edilir.  $sp^2$  kümelerinden  $\pi$  ve  $\pi^*$  elektronik seviyelerinin  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  durumlarının bant aralığına bağlı olduğunu belirtmek gerekir. Bu tür  $sp^2$  kümelerindeki elektron deliği çiftlerinin ışınımsal rekombinasyonu, floresansın nedenidir [49].

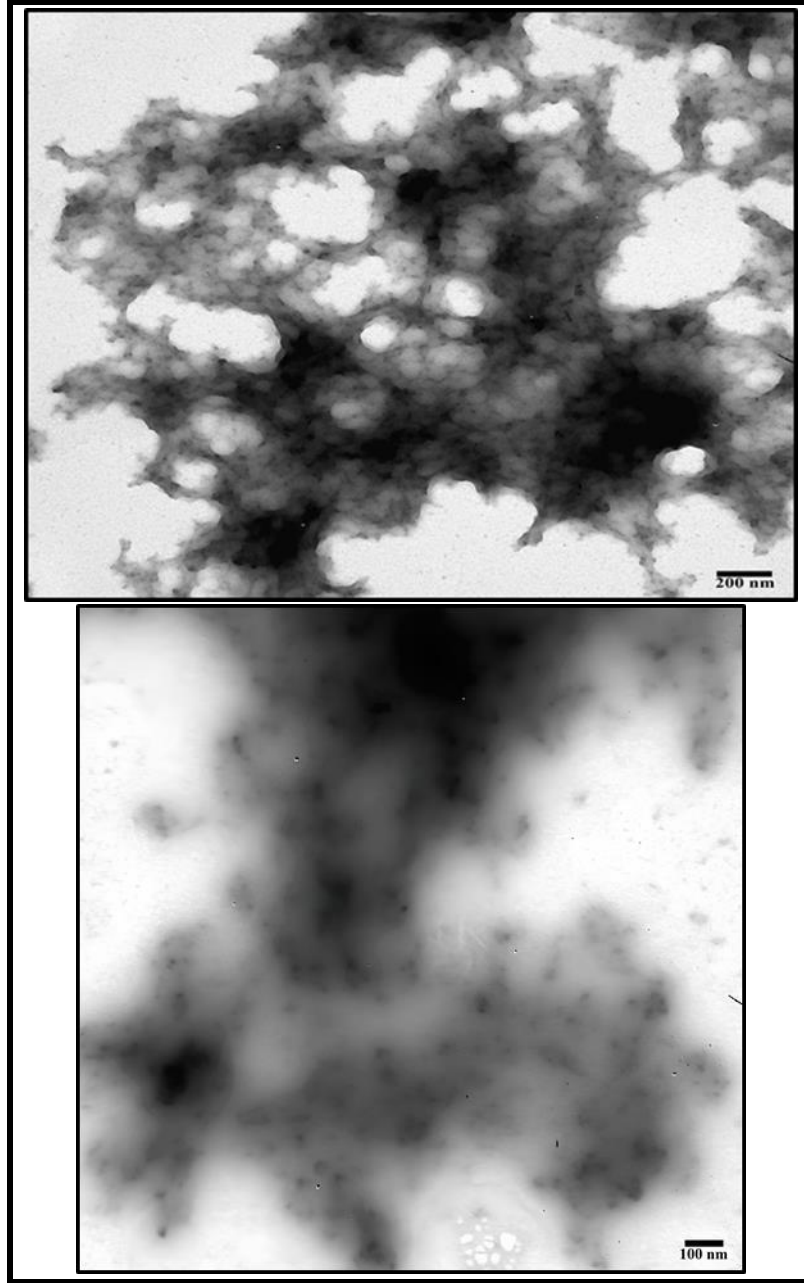


**Şekil 3.14:** 0.1 M'lık AA (1.25 mL) ve 1.00 mL APTES kullanılarak 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamanın (30 dk, 60 dk ve 80 dk) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.

Şekil 3.14'te örnekler oda sıcaklığında 3 ay bekledikten sonra alınan floresans ölçümlerinde, Şekil 3.13'te görüldüğü gibi daha önce 520 nm dalga boyunda göstermiş olduğu geniş band spektrumu 480 nm dalga boyuna kaymıştır ve bütün örneklerin emisyon şiddetleri artmıştır. Ayrıca reaksiyon süresini uzatmak ışıldama şiddetini arttırmıştır. Bunun nedeni yapının değişmesi, bozulması elektronların durulma sürelerinin değişmesi yani kararsızlık süresinin değişmesi belki daha kararlı hale geçmesi olabilir [49].

Taze örneklerde reaksiyon süresi arttıkça meydana gelen emisyon şiddeti azalışı örnekler bekledikçe tamamen aksi yöne dönmüş ve artış olarak daha belirgin hale gelmiştir. Örneklerin beklemesiyle meydana gelen bu değişimle ilgili literatürde bir bilgiye rastlanmamıştır. Bekleme sonucu ışıldayan gruplardaki değişim daha önce absorban grafiklerinde de gösterilmiştir.

Si NP'lerin morfolojik yapılarını, şekil ve boyut özelliklerini ortaya çıkarmak için TEM analizi uygulanmıştır.



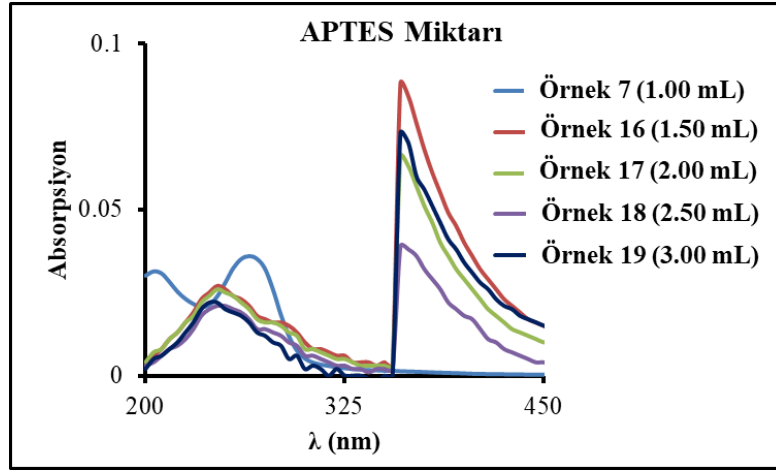
**Şekil 3.15:** Örnek 7 (50 °C 60 dk 1.00 mL APTES 0.1 M 1.25 mL AA)’nin TEM görüntüleri.

Şekil 3.15’te görüldüğü gibi Si NP’ler, iyi monodispersiteye sahip küresel parçacıklar olarak ortaya çıkmıştır. Nanoparçacıkların küresel şekillerle dağıldığı ve etrafında grupların olduğu açıkça görülebilmektedir. TEM görüntülerinde 50 nm, 100 nm, 200 nm ve 500 nm çözünürlüklerinde olmak üzere ImageJ programı kullanılarak toplam 134 parçacık ölçümü yapıldı. ImageJ programından alınan veriler excelde toplanarak her birinin ortalama parçacık boyutu ve standart sapmaları  $10.512 \pm 5.461$  nm olarak hesaplandı. Bu değer literatürdeki benzer çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur [15].

### 3.3 APTES Miktarının Etkisi

Sentezlenen örneklerin özellikleri üzerine APTES miktarının etkisini görebilmek için AA miktarı (1.25 mL), reaksiyon sıcaklığı (50 °C) ve süresi (60 dk) sabit tutularak APTES miktarı değiştirilmiştir.

APTES miktarı 1.00 mL (7 nolu örnek), 1.50 mL (16 nolu örnek), 2.00 mL (17 nolu örnek), 2.50 mL (18 nolu örnek) ve 3.00 mL (19 nolu örnek) olacak şekilde bir seri sentez yapılmıştır.

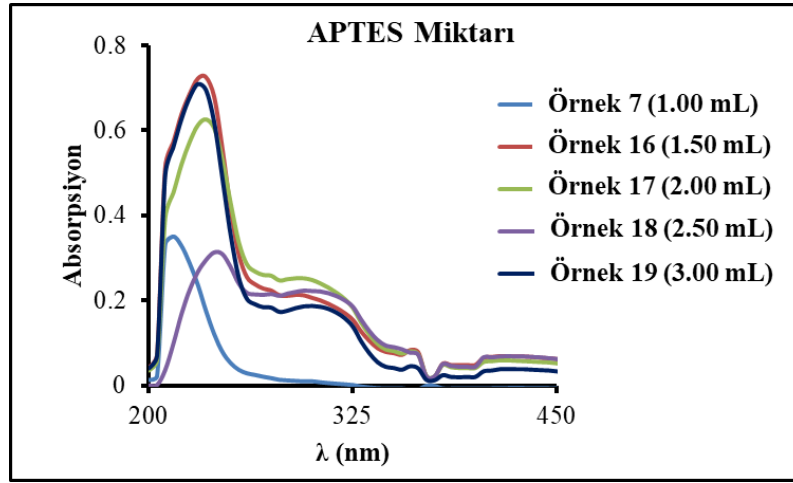


**Şekil 3.16:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.00 mL, 1.50 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 3.00 mL) etkisi.

Şekil 3.16'da görüldüğü gibi, örnek 7 farklı olarak grafikteki diğer örneklere göre daha erken absorpsiyon göstermeye başlamış ve 285-325 nm dalga boyunda absorpsiyon göstermiştir. Ayrıca grafikteki diğer örneklere göre daha geniş band aralığı göstermiştir. Miktar arttıkça 350-450 nm dalga boyu arasında absorpsiyon meydana gelmiş ve şiddetleri kuvvetliden zayıfa doğru 1.50 mL, 3.00 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 1.00 mL olarak sıralanmıştır. Böylece nanoparçacıkların belirgin soğurma özellikleri 270 ve 350 nm'de gözlenmiştir. 350 nm'deki enerji, silikonun içsel doğrudan  $\Gamma-\Gamma$  bant aralığına karşılık gelir ve silikon NP'lerde yaygın olarak gözlemlenen bir tepe noktasıdır. 270 nm'deki tepe, silikonun L-L geçişine karşılık gelir. İki tepe noktasının varlığı, çözeltide silikon parçacıklarının varlığının göstergesidir [46]. 348 nm yakınında ortalanmış bir tepe noktası ile güçlü bir emilim gözlenir [50]. APTES miktarı arttıkça, APTES'in kendi molekülleri arasındaki reaksiyonlarla oluşan silikon nanoparçacıklarının miktarı artmış ve böylece iki belirgin maksimumlu absorpsiyonlar elde edilmiştir.

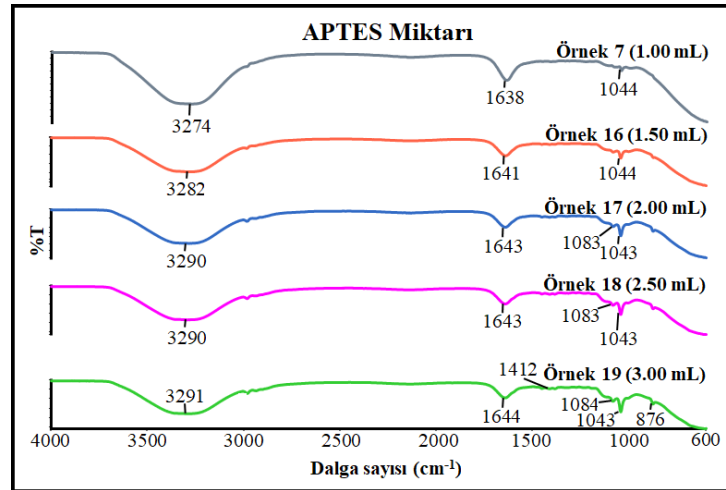


Şekil 3.17’de görüldüğü gibi örneklerin yaklaşık 3 ay sonra yeniden UV absorpsiyon analizi yapılmıştır.



**Şekil 3.17:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M’lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.00 mL, 1.50 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 3.00 mL) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.

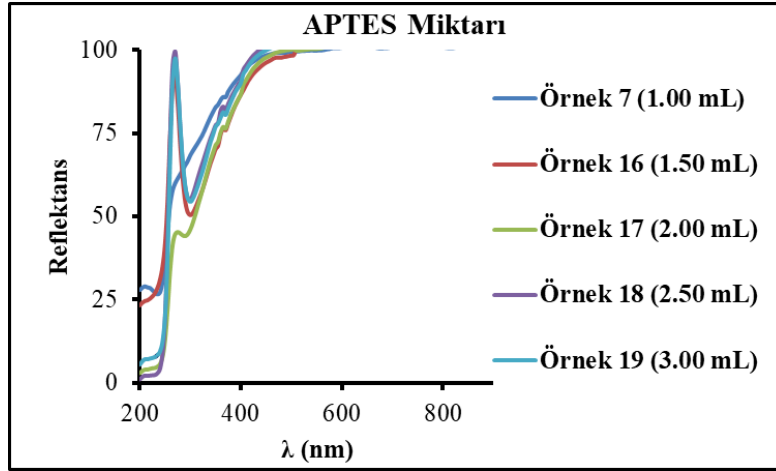
Örnekler bekledikçe, Şekil 3.17’de görüldüğü gibi 350-450 nm dalga boyu arasında oluşan absorpsiyon şiddetleri azalmış ve 200-325 nm dalga boyu arasına kaymıştır. Örnek 7’de sadece 200-250 nm arasında bir absorbans gözlenmiştir. 250 nm den sonra ortaya çıkan absorbanslar yeterli AA olmadığı için indirgenemeyen APTES moleküllerini işaret eder.



**Şekil 3.18:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M’lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.00 mL, 1.50 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 3.00 mL) etkisi.

Şekil 3.18’de FT-IR grafiklerine bakıldığında en çok APTES kullanılan örnek 19 dışında benzer pikler oluşmuştur.  $1643\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler ve  $3290\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler N-H gerilme ve bükülme titreşimine aittir [4].  $1043\text{ cm}^{-1}$  civarındaki ve  $1083\text{ cm}^{-1}$  pikler Si-O-Si gerilme titreşimlerinin katkısının göstergesidir [9,40]. 19 numaralı örnekte  $876\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik, Si NP’lerdeki Si-N germe titreşimlerine atfedilir [46].  $1412\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik N-H bağlarının eğilme titreşimlerine atanır [50]. Örnek 19’da APTES miktarı arttıkça reaksiyona girmemiş APTES moleküllerinin fonksiyonel grupları ortaya çıkmıştır.

Örneklerin optik band aralığını belirlemek için %R-dalga boyu grafiği çizilmiş ve Şekil 3.19’da gösterilmiştir.

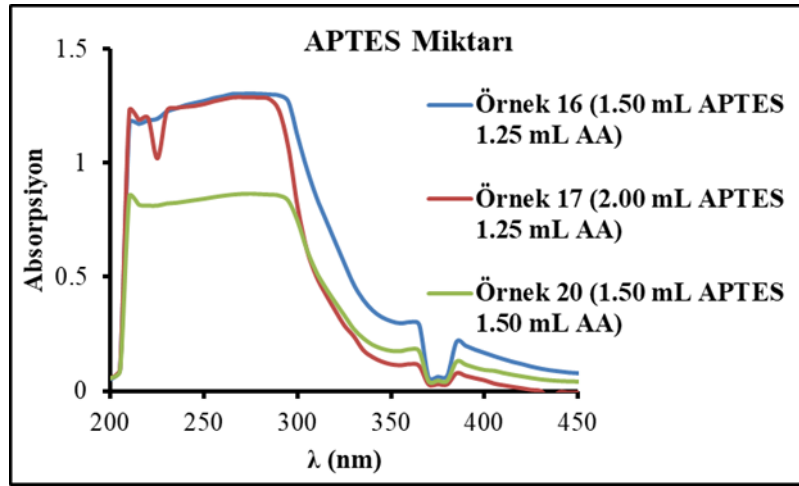


**Şekil 3.19:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.00 mL, 1.50 mL, 2.00 mL, 2.50 mL ve 3.00 mL) etkisi.

Şekil 3.19’da hemen hemen bütün örnekler aynı dalga boyunda inişe geçerek saçılma göstermiştir. 16, 18 ve 19 numaralı örnekler yaklaşık 250 nm dalga boyunda keskin bir emisyon göstermiş 17 numaralı örnek aynı dalga boyunda küçük bir emisyon göstermiş ve 7 numaralı örnek yaklaşık 200 nm dalga boyunda emisyon göstermiştir.

**Tablo 3.2:** Sentezlenen 7, 16, 17, 18 ve 19 numaralı örneklerin optik band aralığı.

Örnek No	1. Band gap Enerjisi (eV)	2. Band gap Enerjisi (eV)
7	4.75	-
16	4.80	-
17	5.00	5.80
18	5.10	6.00
19	5.00	5.80

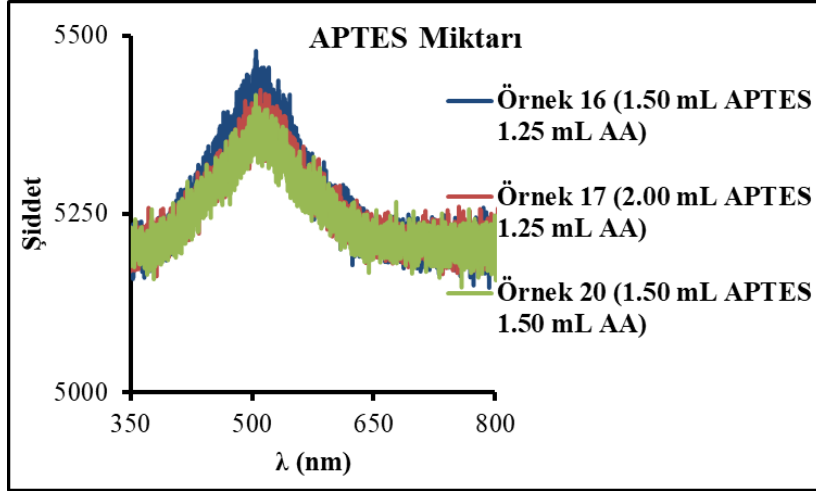


**Şekil 3.20:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M'lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.50 mL ve 2.00 mL) ve aynı sıcaklık ve zamanda 0.1 M'lık AA (1.50 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda APTES miktarı (1.50 mL) etkisi.

Şekil 3.20'de, 350-400 nm dalga boyu arasında bütün örnekler benzer absorpsiyon göstermiştir, bunların şiddetlerine bakıldığında en çok şiddet gösteren örneğin 16 en az şiddet gösteren örneğin 17 numaralı örnekler olduğu görülmektedir. Aynı şekilde yaklaşık 300 nm dalga boyunda bütün örnekler benzer absorpsiyon göstermiştir fakat bu dalga boyunda şiddet değişmiştir, örnek 16 en çok şiddeti gösterirken en az şiddeti örnek 20 göstermiştir. Yaklaşık 210 nm dalga boyunda bütün örnekler absorpsiyon göstermiştir farklı olarak örnek 17, 200-250 nm dalga boyu arasında diğer iki örneğe göre daha fazla absorpsiyon göstermiştir.

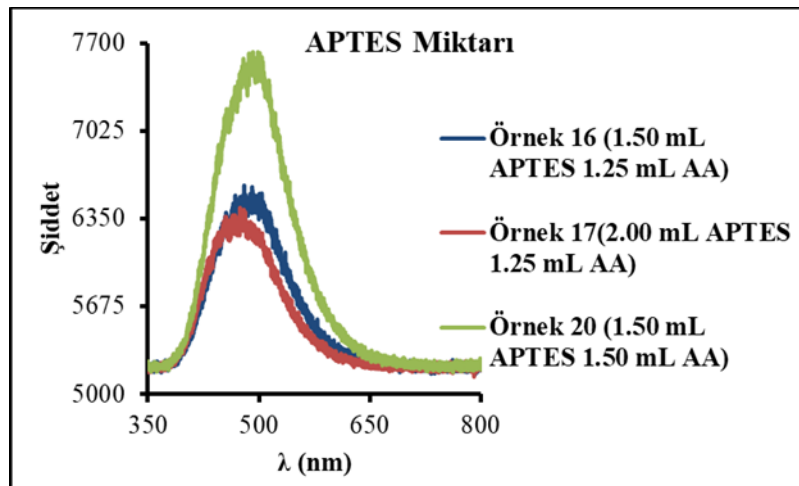
Örneklere 349 nm dalga boyunda lazer uyarılması yapılarak oda koşullarında PL uyarılması ve emisyon spektrumları alınmıştır. Fotoluminesans spektroskopisi kullanılarak elde edilen

emiyon spektrumları Şekil 3.21’de görölmektedir. Ayrıca yaklaşık 3 ay sonra bir PL uyarma ve emiyon spektrumları daha alınmıştır. Bununla ilgili grafikte Şekil 3.22’de gösterilmektedir.



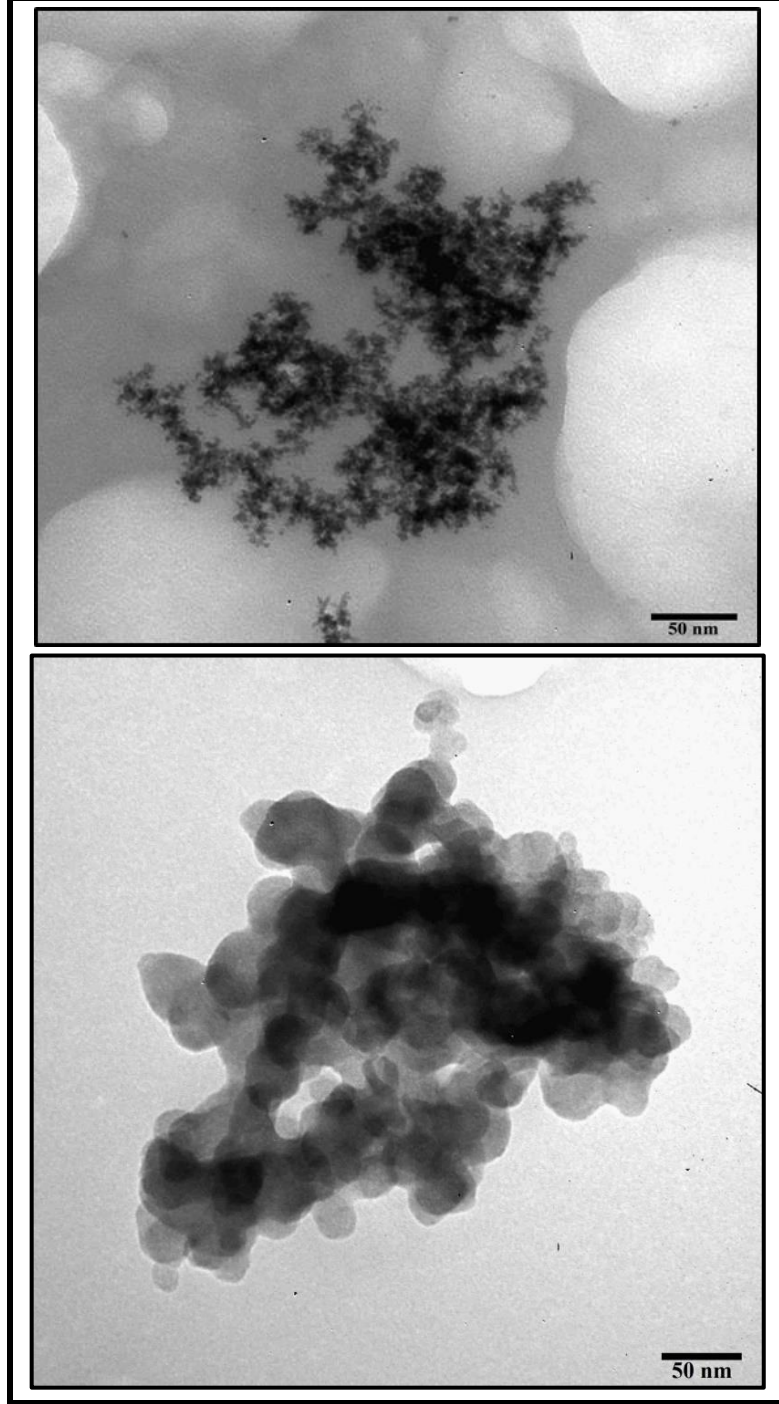
**Şekil 3.21:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M’lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.50 mL ve 2.00 mL) ve aynı sıcaklık ve zamanda 0.1 M’lık AA (1.50 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda APTES miktarı (1.50 mL) etkisi.

Şekil 3.21’de görüldüğü gibi bütün örneklerin emiyon şiddeti hemen hemen aynıdır ve bütün örnekler yaklaşık 520 nm dalga boyunda emiyon şiddeti göstermiştir.



**Şekil 3.22:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 0.1 M’lık AA (1.25 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda APTES miktarı (1.50 mL ve 2.00 mL) ve aynı sıcaklık ve zamanda 0.1 M’lık AA (1.50 mL) kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda APTES miktarı (1.50 mL) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.

Şekil 3.22’de görüldüğü gibi örnekler oda sıcaklığında bekletildiğinde emisyon şiddetleri artmış, yaklaşık 520 nm dalga boyunda göstermiş oldukları geniş band spektrumları 500 nm dalga boyuna kaymıştır.



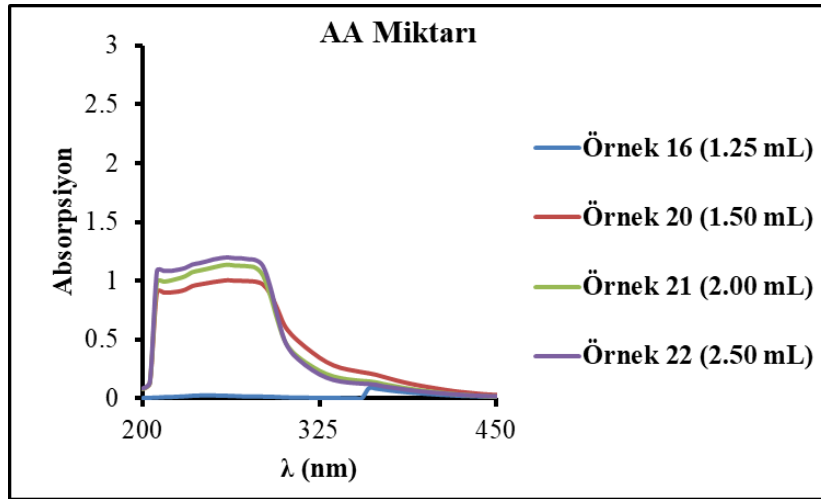
Şekil 3.23: Örnek 16 (50 °C 1.50 mL APTES 0.1 M 1.25 mL AA)’nın TEM görüntüleri.

Şekil 3.23'te görüldüğü gibi, APTES miktarı arttıkçandananoparçacıkların boyutları artmış ve etrafındaki grupların içinde kaldığı görülmektedir. Toplam 70 adet ölçüm alınmış, ortalama parçacık boyutu ve standart sapması  $11.884 \pm 7.205$  nm olarak hesaplanmıştır.

### 3.4 Askorbik Asit Miktarı Etkisi

50 °C 60 dk'da sentezlenen örneklerin özellikleri üzerine askorbik asit miktarı etkisini görebilmek için APTES miktarı sabit tutularak askorbik asit miktarı değiştirilmiştir.

Bunun için ilk yapılan seride; 50 °C reaksiyon sıcaklığı 60 dk reaksiyon süresi içerisinde APTES den 1.50 mL kullanılarak 0.1 M'lık AA 1.25 mL (16 nolu örnek), 1.50 mL (20 nolu örnek), 2.00 mL (21 nolu örnek) ve 2.50 mL (22 nolu örnek) olacak şekilde bir seri sentez yapılmıştır.

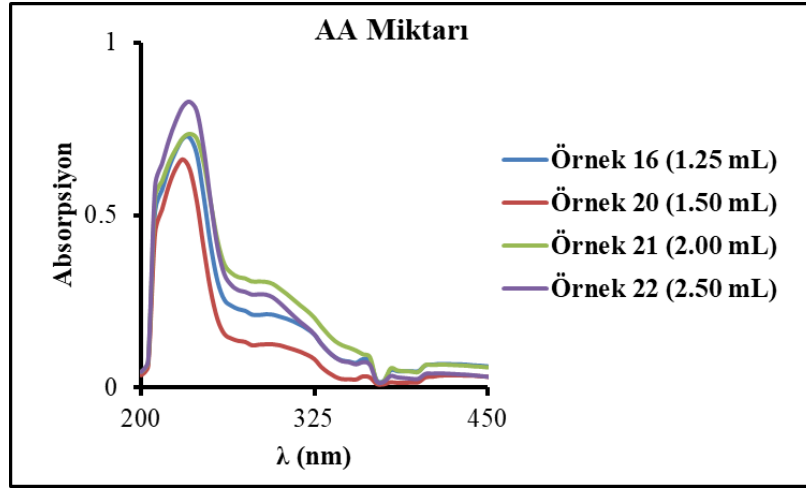


**Şekil 3.24:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.50 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0.1 M'lık AA miktarı (1.25 mL, 1.50 mL, 2.00 mL ve 2.50 mL) etkisi.

Şekil 3.24'te görüldüğü gibi 200-325 nm dalga boyu arasında AA miktarı arttıkça absorpsiyon şiddeti artmıştır. İndirgeyici olarak sisteme konan askorbik asit Si NP oluşumunu arttırmıştır. AA miktarı 1.25 mL olan sentez (örnek 16) 200-325 nm dalga boyu arasında diğer örneklerle kıyasla çok daha az absorpsiyon şiddeti göstermiştir fakat daha önce APTES miktarının belirlenmesi için yapılan sentezlerde Şekil 3.16'da bu dalga boyu aralığında daha belirgin absorpsiyon gösterdiği görülmektedir. Yani AA miktarı arttıkça 200-325 nm dalga boyundaki absorpsiyon şiddetlerinin daha belirgin hale geldiğini söyleyebiliriz. 325-450 nm dalga boyu arasında sadece AA miktarı 1.25 mL olan sentez

zayıf absorpsiyon şiddeti göstermiştir diğer örneklerde AA miktarı arttıkça absorpsiyon şiddeti azalmıştır.

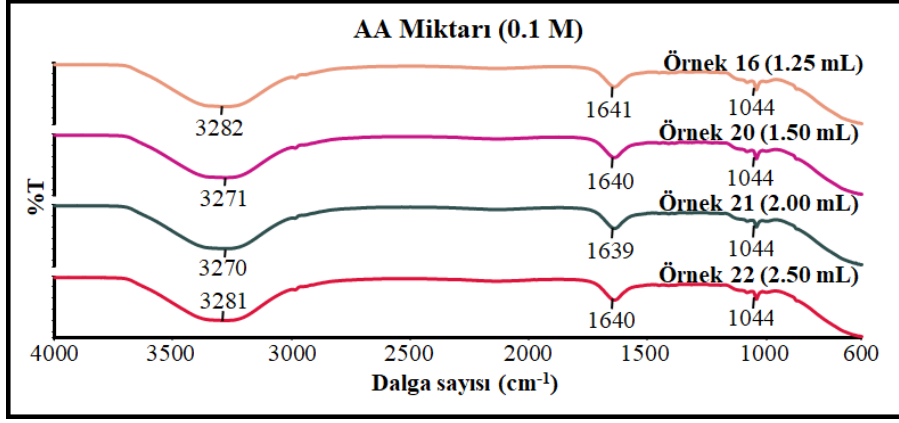
Şekil 3.25'te görüldüğü gibi örneklerin yaklaşık 3 ay sonra yeniden UV absorpsiyon analizi yapılmıştır.



**Şekil 3.25:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.50 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0.1 M'lık AA miktarı (1.25 mL, 1.50 mL, 2.00 mL ve 2.50 mL) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.

Şekil 3.25'te görüldüğü gibi 200-325 nm dalga boyu arasında yeni sentezlenmiş örneklerle aynı olarak AA miktarı arttıkça absorpsiyon şiddeti artmıştır. 325-450 nm dalga boyu arasında AA miktarı 1.25 mL olan sentezin göstermiş olduğu zayıf absorpsiyon şiddeti 200-325 nm dalga boyuna kaymış ve AA miktarı 2.00 mL olan sentez ile benzer absorpsiyon şiddeti göstermiştir.

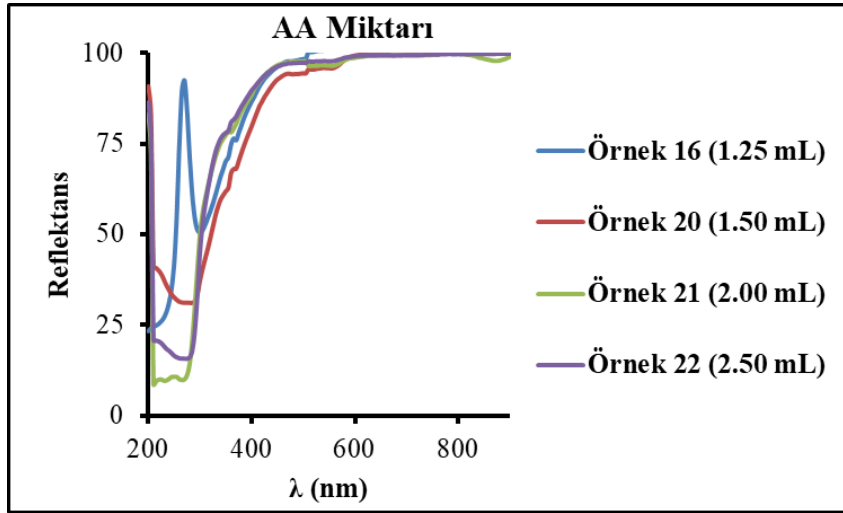
Bu sentezde Si NP'li örneklerde çeşitli fonksiyonel grupların varlığını doğrulamak için bir de infrared spektroskopik analizi yapılmıştır Şekil 3.26'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.26:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.50 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0.1 M'lık AA miktarı (1.25 mL, 1.50 mL, 2.00 mL ve 2.50 mL) etkisi.

Şekil 3.26'daki FT-IR grafiklerine bakıldığında 1044 cm<sup>-1</sup>'deki keskin absorbands zirvesi, Si-O-Si bağının titreşimsel gerilmesine karşılık gelir [40]. 3270 cm<sup>-1</sup> civarındaki ve 1640 cm<sup>-1</sup> civarındaki pikler, N-H'nin gerilme titreşimlerine ve bükülme titreşimlerine bağlandı [4]. Örneklerde AA miktarı arttıkça fonksiyonel gruplarda bir değişim gözlenmemiştir.

Örneklerin optik band aralığını belirlemek için %R-dalga boyu grafiği çizilmiş ve Şekil 3.27'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.27:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.50 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0.1 M'lık AA miktarı (1.25 mL, 1.50 mL, 2.00 mL ve 2.50 mL) etkisi.

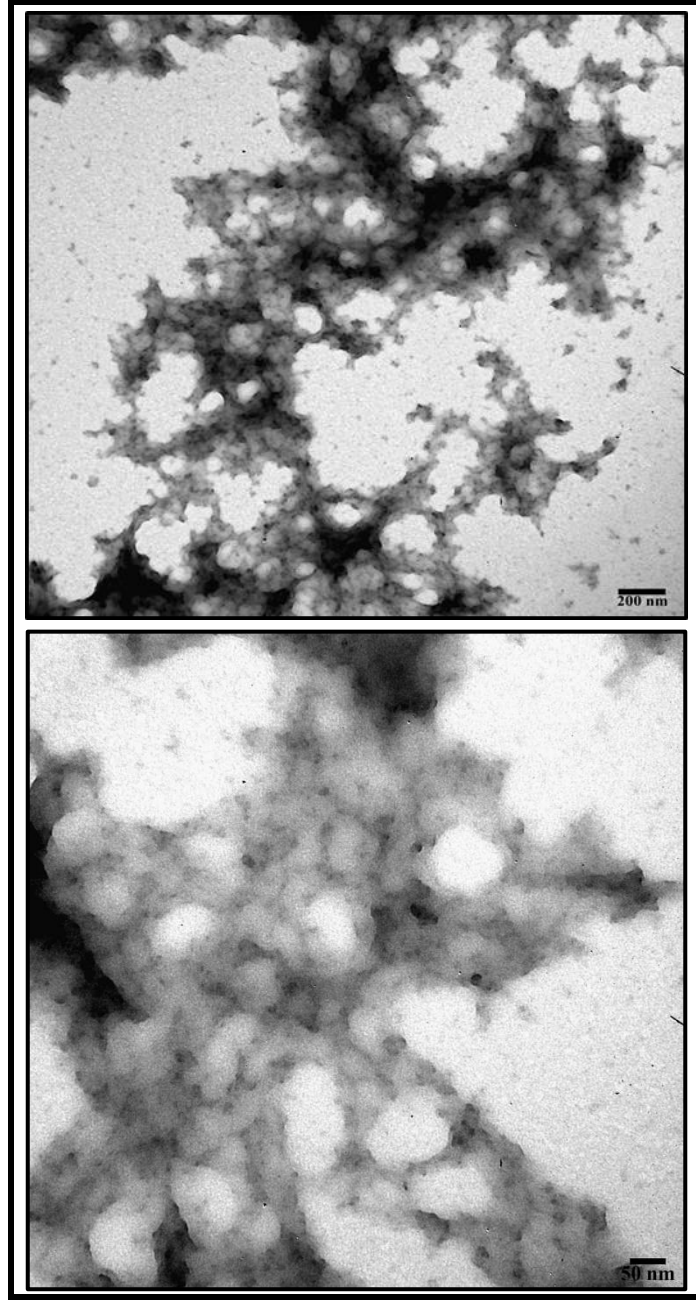
Şekil 3.27'de görüldüğü gibi ilk olarak 22 numaralı örnek ikinci olarak 21 numaralı örnek üçüncü olarak 20 numaralı örnek ve son olarak 16 numaralı örnek saçılmada azalma göstermeye başlamıştır. Örneklerin yaklaşık 250 nm dalga boyunda azalmaları sona ermiş



ve artışa geçmişlerdir. 20, 21 ve 22 numaralı örnekler yaklaşık 200 nm dalga boyunda saçılma göstermiştir.

**Tablo 3.3:** Sentezlenen 16, 20, 21 ve 22 numaralı örneklerin optik band aralığı.

<b>Örnek No</b>	<b>1. Band gap Enerjisi (eV)</b>	<b>2.Band gap Enerjisi (eV)</b>
16	4.80	-
20	3.95	-
21	4.35	-
22	4.20	-

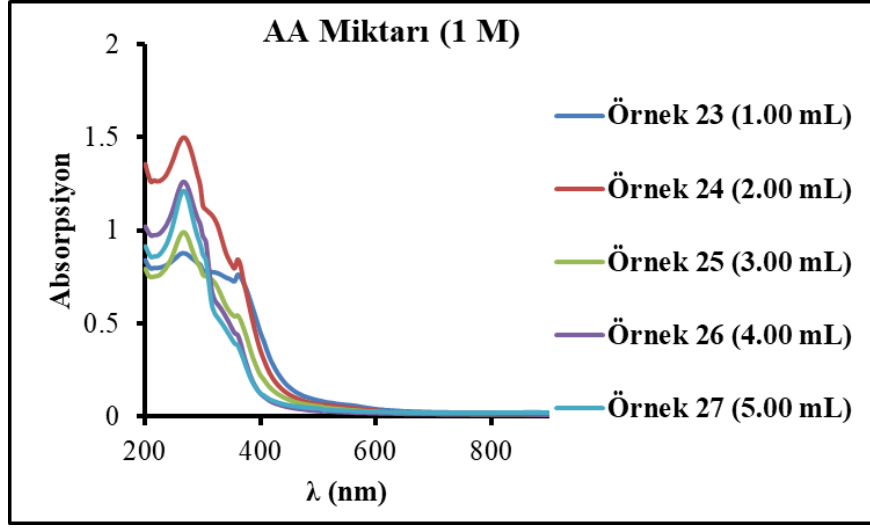


**Şekil 3.28:** Örnek 20 (50 °C 60 dk 1.50 mL APTES 0.1 M 1.50 mL AA)'nin TEM görüntüleri.

Şekil 3.28'de Si NP'lerin TEM fotoğraflarında amin-silikazincir gruplarının içinde kaldığı görülebilmektedir. Ortalama parçacık boyutu ve standart sapması 101 adet ölçüm yapılarak  $8.508 \pm 2.832$  nm olarak hesaplanmıştır. APTES ve AA miktarları birbirine yakın olduğunda parçacık boyutu küçülmektedir.

Kullanılan APTES'in derişimi 4.27 M'dır ve 0.1 M AA'dan çok daha derişiktir. Bu nedenle AA derişimi artırılarak 1 M'lık AA çözeltisi hazırlanmıştır.

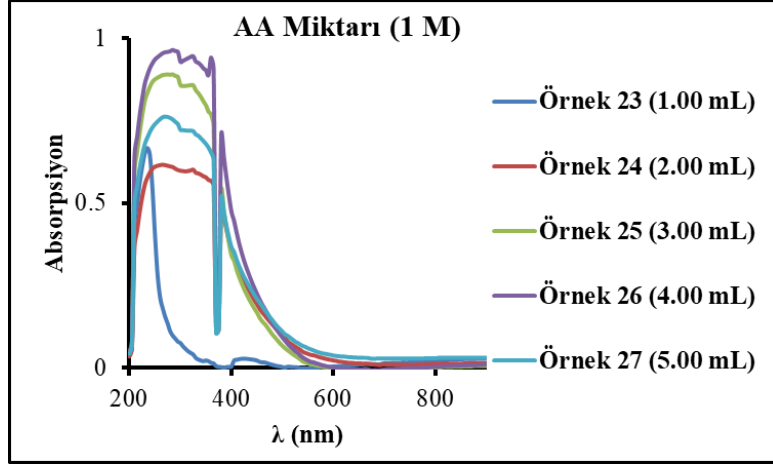
APTES'den 1.00 mL kullanılarak 1 M'lık AA'dan 1.00 mL (23 nolu örnek), 2.00 mL (24 nolu örnek), 3.00 mL (25 nolu örnek), 4.00 mL (26 nolu örnek) ve 5.00 mL (7 nolu örnek) olacak şekilde bir seri sentez yapılmıştır. Bununla ilgili absorpsiyon grafiği Şekil 3.29'da gösterilmektedir. Ayrıca yaklaşık 3 ay sonra bir absorpsiyon grafiği daha alınmıştır. Bununla ilgili grafikte Şekil 3.30'da gösterilmektedir.



**Şekil 3.29:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.00 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 M'lık AA miktarı (1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 ve 5.00 mL) etkisi.

Şekil 3.29'da görüldüğü gibi 200-400 nm dalga boyu arasında yaygın ve şiddetli bir absorpsiyon bulunmaktadır. Bu absorpsiyon AA miktarına göre kuvvetliden zayıfa 2.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 3.00 mL ve 1.00 mL olarak sıralanabilir.

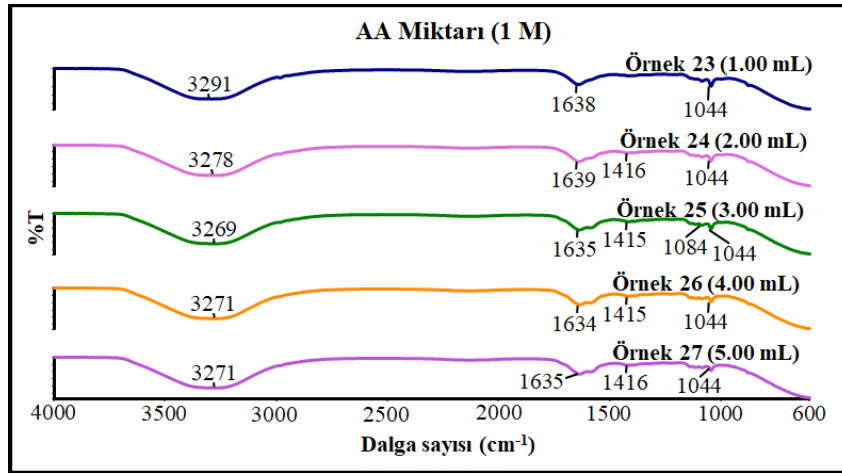
Şekil 3.30'da görüldüğü gibi örneklerin yaklaşık 3 ay sonra yeniden UV absorpsiyon analizi yapılmıştır.



**Şekil 3.30:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.00 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 M'lık AA miktarı (1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 ve 5.00 mL) yaklaşık 3 ay sonraki değişimi.

Şekil 3.30'da, 200-400 nm dalga boyu arasında AA miktarı 5.00 mL olan sentezin absorpsiyon şiddeti aniden azalmış ve yeniden artmıştır. AA hacmi 1.00 mL olan sentez AA hacmi 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL ve 5.00 mL olan diğer sentezlerden daha sonra absorpsiyon şiddeti göstermiştir.

Bu sentezde Si NP'lerde çeşitli fonksiyonel grupların varlığını doğrulamak için infrared spektroskopik analizi yapılmıştır ve Şekil 3.31'de gösterilmiştir.

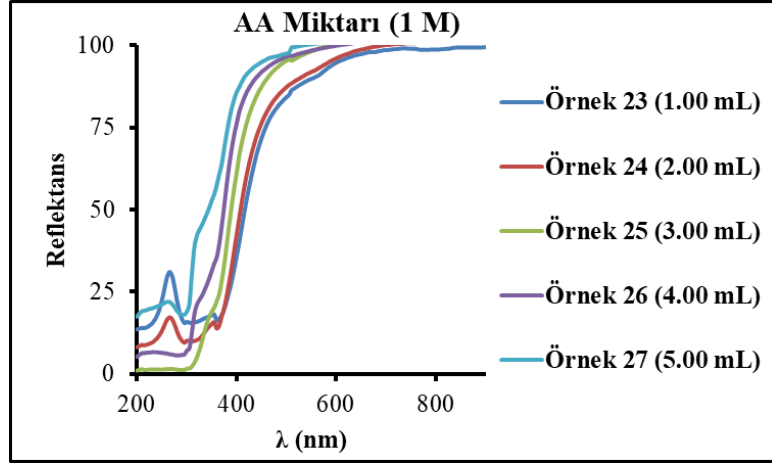


**Şekil 3.31:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.00 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 M'lık AA miktarı (1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 ve 5.00 mL) etkisi.

Şekil 3.31'deki FT-IR grafiğine bakıldığında örneklerde benzer pikler oluşmuştur. 1044 cm<sup>-1</sup>'deki ve 1084 cm<sup>-1</sup>'deki pikler, Si-O-Si bağının titreşimsel gerilmesine karşılık gelir [9,40]. 3270 cm<sup>-1</sup> civarındaki ve 1635 cm<sup>-1</sup> civarındaki pikler, N-H'nin gerilme

titreşimlerine ve bükülme titreşimlerine bağlandı [4]. 1415  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler N–H bağlarının eğilme titreşimlerine atanır [50].

Örneklerin optik band aralığını belirlemek için %R-dalga boyu grafiği çizilmiş ve Şekil 3.32’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.32:** 50 °C sıcaklıkta 60 dk zamanda 1.00 mL APTES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 M’lık AA miktarı (1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 ve 5.00 mL) etkisi.

Şekil 3.32’de görüldüğü gibi örnekler sırasıyla 23, 24, 25, 26 ve 27 olarak saçılma göstermeye başlamıştır.

**Tablo 3.4:** Sentezlenen 23, 24, 25, 26 ve 27 numaralı örneklerin optik band aralığı.

Örnek No	1. Band gap Enerjisi (eV)	2.Band gap Enerjisi (eV)
23	3.20	4.70
24	3.50	4.70
25	4.10	5.10
26	4.00	5.70
27	4.00	5.30

Tablo 3.4’te görüldüğü gibi, örnekler yaklaşık olarak aynı band gap enerjisi göstermiştir. AA miktarı arttıkça 1. band gap enerjisi (eV) ve 2. band gap enerjisi (eV) artış göstermiştir.

#### 4. SONUÇ

Özetle, Si NP'ler farklı sıcaklık ve zamanda basit tek adımlı bir sentezle hazırlanmıştır. Önerilen yöntem basit, kullanışlı, zamandan tasarruf sağlayan ve kullanımı kolay bir yöntemdir. Si NP'lerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları kapsamlı bir şekilde yapılmıştır. Si NP'lerin hazırlanmasında sıcaklığın ve zamanın önemli bir etkisinin olduğu bulunmuştur. İndirgenmemiş APTES moleküllerinin zaman içerisinde kendi arasında reaksiyona girdiği ve sonrasında diğer Si NP'lerin yapısına dahil olduğu görülmüştür. Si NP'ler, indirgeme reaktifi olarak AA ile nispeten güçlü PL yoğunluğu sergilediğinden, Si NP'lerin sentezinde AA kullanılmıştır. Literatürden farklı olarak bu PL yoğunluğu zamanla daha çok artmıştır.

TEM fotoğrafı alınabilen örneklerde ortalama parçacık boyutları 8.508 nm ile 11.884 nm arasında değişmektedir ve AA indirgeni çok kullanıldığında azalmış, APTES moleküllerinin sayısı arttırıldığında büyümüştür.

Örneklerin McLeans analizi sonucu elde edilen band gap değerleri 3.20 eV ile 5.10 eV arasında değişmektedir. AA indirgeni çok kullanıldığında band gap azalmış, APTES moleküllerinin miktarı arttırıldığında büyümüştür.

FTIR sonuçları, ortaya çıkan Si NP'lerin büyük miktarda amino grubuna sahip olduğunu göstermiştir. Sıcaklığı arttırmak yeni bir fonksiyonel grubun oluşmasına sebep olmamıştır.

İşildama ve düşük toksite nedeniyle sentezlenen Si NP'lerin çok çeşitli biyolojik görüntüleme uygulamaları için verimli olacağı umut edilmektedir.

## 5. KAYNAKLAR (IEEE)

- [1] H.G. Anlar, M. Bacanlı, ve N. Başaran, “Silikanın kullanım alanları ve silika maruziyetine bağlı olası toksik etkiler”, *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, vol. 39, no. 1, pp. 17-29, Jan. 2019.
- [2] S. Wu, et al., “Biomimetic preparation and dual-color bioimaging of fluorescent silicon nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 46, pp. 14726-14732, Oct. 2015. doi: 10.1021/jacs.5b08685.
- [3] G-H. Pan, A. Barras, L. Boussekey, A. Addad, and R. Boukherroub, “Alkyl passivation and SiO<sub>2</sub> encapsulation of silicon nanoparticles: preparation, surface modification and luminescence properties”, *J. Mater. Chem. C.*, vol. 1, pp. 5261-5271, Jun. 2013. doi: 10.1039/c3tc30571f.
- [4] Q. Wen, C. Jiang, W. Liu, Z. Zeng, J. Gao, and Y. Zheng, “Fluorescence determination of Ni<sup>2+</sup> ions based on a novel nano-platform derived from silicon quantum dots”, *Silicon*, vol. 14, pp. 385-392, Nov. 2020. doi: 10.1007/s12633-020-00814-6.
- [5] R. Zou, et al., “Silica shell-assisted synthetic route for mono-disperse persistent nanophosphors with enhanced in vivo recharged near-infrared persistent luminescence”, *Nano Res.*, vol. 10, no. 6, pp. 2070-2082, Nov. 2016. doi: 10.1007/s12274-016-1396-z.
- [6] X. Li, et al., “Europium functionalized ratiometric fluorescent transducer silicon nanoparticles based on FRET for the highly sensitive detection of tetracycline”, *J. Mater. Chem. C.*, vol. 5, pp. 2149-2152, Jan. 2017. doi: 10.1039/c7tc00305f.
- [7] F. Peng, Y. Su, Y. Zhong, C. Fan, S-T. Lee, and Y. He, “Silicon nanomaterials platform for bioimaging, biosensing, and cancer therapy”, *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 2, pp. 612-623, Jul. 2014. doi: 10.1016/j.memsci.2010.10.016.
- [8] Q. Li, et al., “Surface-modified silicon nanoparticles with ultrabright photoluminescence and single-exponential decay for nanoscale fluorescence lifetime imaging of temperature”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 14924-14927, Sep. 2013. doi: 10.1021/ja407508v.
- [9] D. Liu, L. Geng, Y. Fu, X. Dai, and C. Lü, “Novel nanocomposite membranes based on sulfonated mesoporous silica nanoparticles modified sulfonated polyimides for direct methanol fuel cells”, *J. Memb. Sci.*, vol. 366, pp. 251-257, Jan. 2011. doi: 10.1016/j.memsci.2010.10.016.

- [10] J-H. Park, L. Gu, G.V. Maltzahn, E. Ruoslahti, S.N. Bhatia, and M.J. Sailor, “Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications”, *Nat. Mater.*, vol. 8, pp. 331-336, Apr. 2009. doi: 10.1038/NMAT2398.
- [11] J.J. Romero, et al., “Impact of iron incorporation on 2-4 nm size silicon nanoparticles properties”, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 119, pp. 5739-5746, Feb. 2015. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b00172.
- [12] “Silisyum (Si) Nedir? (Silisyumun Yapısı, Özellikleri ve Bileşikleri)”, [Online] Erişim adresi: <https://ogreniyo.com/silisyum/>, Erişim tarihi: 10 Aralık 2023.
- [13] “Silikon dioksit”, [Online] Erişim adresi: <https://www.olo.com.tr/tr-TR/silikon-dioksit/3/299/241/0>, Erişim tarihi: 10 Aralık 2023.
- [14] B. Özüğür, “SiO<sub>2</sub> esaslı nanomalzemelerin hazırlanması ve karakterizasyonu”, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniv., İstanbul, 2012.
- [15] K. Zarschler, et al., “Ultrasmall inorganic nanoparticles: State-of-the-art and perspectives for biomedical applications”, *Nanomedicine*, vol. 12, no. 6, pp. 1663-1701, Aug. 2016. doi: 10.1016/j.nano.2016.02.019.
- [16] S. Mallakpour, and M. Naghdi, “Polymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: production and applications”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 97, pp. 409-447, Aug. 2018. doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.04.002.
- [17] S.J. Soenen, B. Manshian, S.H. Doak, S.C. De Smedt, and K. Braeckmans, “Fluorescent non-porous silica nanoparticles for long-term cell monitoring: Cytotoxicity and particle functionality”, *Acta Biomater.*, vol. 9, pp. 9183-9193, Apr. 2013. doi: 10.1016/j.actbio.2013.04.026.
- [18] Y. Zhong, et al., “Microwave-assisted synthesis of biofunctional and fluorescent silicon nanoparticles using proteins as hydrophilic ligands”, *Angew. Chem.*, vol. 51, no. 34, pp. 8485-8489, Jul. 2012. doi:10.1002/anie.201202085.
- [19] S. Gürmen, B. Ebin, “Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1”, İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, *Metalurji Dergisi*, pp. 31-38, 2008.
- [20] B. Boylu, “SiO<sub>2</sub> nanopartikül üretimi ve SiO<sub>2</sub> nanopartikül katkılı yüzey kaplamaları”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Sabahattin Zaim Üniv., İstanbul, 2021.
- [21] M. Edrissi, M. Soleymani, and M. Adinehnia, “Synthesis of silica nanoparticles by ultrasound-assisted sol-gel method: optimized by taguchi robust design”, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 34, no. 11, pp. 1813-1819, Nov. 2011. doi:10.1002/ceat.201100195.



- [22] K.S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, and K. Makino, "A novel method for synthesis of silica nanoparticles", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 289, pp. 125-131, Feb. 2005. doi:10.1016/j.jcis.2005.02.019.
- [23] L.P. Singh, S.K. Agarwal, S. Bhattacharyya, S. Ahalawat, and U. Sharma, "Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials", *Nanomater. nanotechnol.*, vol. 1, no. 1, pp. 44-51, Jul. 2011. doi:10.5772/50950.
- [24] M. Dawood, "Durability of steel components strengthened with fiber-reinforced polymer (FRP) composites", in Woodhead Publishing, University of Houston, USA, 2014, pp. 96-114. doi: 10.1533/9780857096654.1.96.
- [25] B. Becer, "Alfa silanlar ile iç içe geçmiş polimerik ağ (ipn) yapılarının oluşturulması", Yüksek lisans tezi, Akdeniz Üniv., Antalya, 2014.
- [26] S. Saita and H. Kawasaki, "Origin of the fluorescence in silica-based nanoparticles synthesized from aminosilane coupling agents", *J. Lumin.*, vol. 232, pp. 117849, Apr. 2021. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117849.
- [27] R.A. Shircliff, "Characterization of organosilane-modified silicon/silicon dioxide systems for biological and nanotechnology applications", Yüksek lisans tezi, Colorado School of Mines, Colorado, 2012.
- [28] Z.F. Li, and E. Ruckenstein, "Water-soluble poly(acrylic acid) grafted luminescent silicon nanoparticles and their use as fluorescent biological staining labels", *Nano Lett.*, vol. 4, no. 8, pp. 1463-1467, May. 2004. doi:10.1021/nl0492436.
- [29] S. Sato, and M.T. Swihart, "Propionic-acid-terminated silicon nanoparticles: Synthesis and optical characterization", *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 4083-4088, Mar. 2006. doi:10.1021/cm060750t.
- [30] R.D. Tilley, and K. Yamamoto, "The microemulsion synthesis of hydrophobic and hydrophilic silicon nanocrystals", *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 2053-2056, 2006. doi:10.1002/adma.200600118.
- [31] J.H. Warner, A. Hoshino, K. Yamamoto, and R.D. Tilley, "Water-soluble photoluminescent silicon quantum dots", *Angew. Chem.*, vol. 117, pp. 4626-4630, 2005. doi:10.1002/ange.200501256.
- [32] F. Erogbogbo, K-T. Yong, I. Roy, G. Xu, P.N. Prasad, and M.T. Swihart, "Biocompatible luminescent silicon quantum dots for imaging of cancer cells", *ACS Nano*, vol. 2, no. 5, pp. 873-878, May. 2008. doi:10.1021/nn700319z.

- [33] H. Li, et al., “Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design”, *Angew. Chem.*, vol. 49, pp. 4430-4434, 2010. doi:10.1002/anie.200906154.
- [34] Y. He, et al., “Photo and pH stable, highly-luminescent silicon nanospheres and their bioconjugates for immunofluorescent cell imaging”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 12, pp. 4434-4438, Feb. 2009. doi.org/10.1021/ja808827g.
- [35] Y. He, et al., “One-pot microwave synthesis of water-dispersible, ultraphoto- and pH-stable, and highly fluorescent silicon quantum dots”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 36, pp. 14192-14195, Aug. 2011. doi.org/10.1021/ja2048804.
- [36] Y. Zhong, et al., “Large-scale aqueous synthesis of fluorescent and biocompatible silicon nanoparticles and their use as highly photostable biological probes”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 8350-8356, Apr. 2013. doi:10.1021/ja4026227.
- [37] F-G. Wu, et al., “One-step synthesis of superbright water-soluble silicon nanoparticles with photoluminescence quantum yield exceeding 80%”, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, pp. 1500360, 2015. doi:10.1002/admi.201500360.
- [38] Y. Zhong, et al., “Facile, large-quantity synthesis of stable, tunable-color silicon nanoparticles and their application for long-term cellular imaging”, *ACS Nano*, vol. 9, pp. 5958-5967, May. 2015. doi:10.1021/acsnano.5b00683.
- [39] Y. Su, X. Ji, and Y. He, “Water-dispersible fluorescent silicon nanoparticles and their optical applications”, *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 10567-10574, 2016. doi:10.1002/adma.201601173.
- [40] S. Ma, Y. Chen, J. Feng, J. Liu, X. Zuo, and X. Chen, “One-step synthesis of water-dispersible and biocompatible silicon nanoparticles for selective heparin sensing and cell imaging”, *Anal. Chem.*, vol. 88, pp. 10474-10481, Sep. 2016. doi:10.1021/acs.analchem.6b02448.
- [41] M. Sypabekova, A. Hagemann, D. Rho and S. Kim, “Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications”, *Biosensors*, vol. 13, pp. 36, Dec. 2022. doi.org/10.3390/bios13010036.
- [42] B. Bülbül, S. Beyaz and M. Akar, “Preparation of water-soluble amorphous erbium borate ( $\text{ErBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) nanoparticles with positive charge”, *Chemical Papers*, vol. 74, pp. 1009-1017, Sep. 2019. doi.org/10.1007/s11696-019-00940-5.
- [43] A.G.N. Wamba, et al., “Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal

- of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, pp. 21807-21820, Jul. 2017. doi:10.1007/s11356-017-9825-4.
- [44] S. Hughes, S.S.R. Dasary, S. Begum, N. Williams, and H. Yu, “Meisenheimer complex between 2,4,6-trinitrotoluene and 3-aminopropyltriethoxysilane and its use for a paper-based sensor”, *Sens. Biosensing Res.*, vol. 5, pp. 37-41, Jun. 2015. doi:10.1016/j.sbsr.2015.06.003.
- [45] L. Munguía-Cortés, et al., “APTES-functionalization of SBA-15 using ethanol or toluene: Textural characterization and sorption performance of carbon dioxide”, *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 61, no. 4, pp. 273-281, Jun. 2017. doi:10.29356/jmcs.v61i4.457.
- [46] S. Bose, et al., “Synthesis of silicon nanoparticles from rice husk and their use as sustainable fluorophores for white light emission”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, pp. 6203-6210, Mar. 2018. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04911.
- [47] H-J. Zhang, H-M. Xiong, Q-G. Ren, Y-Y. Xia, and J-L. Kong, “ZnO@silica core-shell nanoparticles with remarkable luminescence and stability in cell imaging”, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 13159, May. 2012. doi: 10.1039/c2jm30855j.
- [48] J.J. Low, M.L. Kreider, D.P. Pulsifer, A.S. Jones, and T. Gilani, “Band gap energy in silicon”, *American Journal of Undergraduate Research*, vol. 7, no. 1, Apr. 2008. doi:10.33697/ajur.2008.010.
- [49] H-L. Ye, et al., “One-pot microwave synthesis of water-dispersible, high fluorescence silicon nanoparticles and their imaging applications in vitro and in vivo”, *Anal. Chem.*, vol. 88, pp. 11631-11638, Oct. 2016. doi:10.1021/acs.analchem.6b03209.
- [50] X. Zhang, et al., “Highly sensitive and selective detection of dopamine using onepot synthesized highly photoluminescent silicon nanoparticles”, *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 6, pp. 3360-3365, Feb. 2015. doi: 10.1021/ac504520g.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Çiğdem ULU

Doğum tarihi ve yeri :**13.06.1998 Balıkesir**

e-posta : cigdemulu2@gmail.com

## Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2020
Lise	Ermışler Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2016