

**Sol-Jel Yöntemiyle Gümüş-Aşılanmış
Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların
Geliştirilmesi**

Proje No: 106M061

Yar. Doç. Dr. Caner DURUCAN
Yar. Doç. Dr. Arcan Fehmi DERİCİOĞLU
Betül AKKÖPRÜ
Nusret Serhat ÜN

EYLÜL 2008
ANKARA

Önsöz

“Sol-Jel Yöntemiyle Gümüş-Aşılanmış Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geliştirilmesi” başlıklı proje çalışmaları Orta Doğu Teknik Üniversitesi’nin (ODTÜ) Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde TÜBİTAK desteğiyle gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK’tan sağlanan maddi destek bütünü itibarı ile deneysel ve uygulamalı araştırma için gerekli olan kimyasal ve diğer sarf malzemelerinin ve proje kapsamında kullanılan temel laboratuvar teçhizatının temin edilmesinde kullanılmıştır.

Son yıllarda sürekli değişen çevresel kaygılar, ortaya çıkan yeni bakteriyel hastalıklar ve artan biyolojik terörizm endişelerine paralel olarak, hem genel hem de özel fonksiyonlu biyosit maddeler salgılayarak patojenik mikroorganizmaları yok eden ileri malzemelerin geliştirilmesi bilimsel ve teknolojik önemi olan bir araştırma konusu haline almıştır. Araştırma projesinin genel amacı bahsedilen bu sosyal ve teknolojik ihtiyaçlar doğrultusunda antibakteriyel özellik gösterecek kaplamaların geliştirilmesine yönelik üretim süreçlerinin belirlenmesi yönündedir.

Gerçekleştirilen projede antibakteriyel kullanıma yönelik “gümüş aşılanmış silikat esaslı kaplamaların” sol-jel yöntemiyle üretim süreçlerinin belirlenmesi, bu fonksiyonel kaplamalarda kimyasal ve yapısal değişimlerin sağlanması ve bu değişimlere göre antibakteriyel duyarlılıktaki farklılığın belirlenmesi, ve oluşan yüzeylerin dayanıklılıklarının incelenmesi konularında bulgular elde edilmiştir. Bu çalışmalar hem cam hemde tekstil altıklar için gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, benzer incelemeler silika esaslı antibakteriyel özellikli malzemelerin toz formunda oluşturulması yönünde genişletilmiştir. Bu sonuçların toplum sağlığını koruma yönünde antibakteriyel yüzeyler geliştirmesi için gereken bilimsel ve teknolojik bilgi birikime katkıda bulunacağını ümit ediyor ve bu tip malzemelerin endüstriyel boyutta üretimleri konusundaki araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanım bulacağına inanıyorum.

Projenin yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında katkılarından dolayı proje araştırma ekibini oluşturan Yar. Doç Dr. Arcan F. Dericioğlu, yüksek lisans öğrencileri Betül Akköprü ve Nusret Serhat Ün ile projedeki mikrobiyolojik test çalışmalarının başarıyla sonuçlanması yönünde hem bilgi aktarımı hemde laboratuvar altyapı desteklerinden dolayı başta Prof. Dr. Feza Korkusuz ve Dr. Nusret Taheri olmak üzere ODTÜ Sağlık ve Rehberlik Merkezi’ne teşekkürlerimi sunarım.

Saygılarımla,

Y. Doç. Dr. Caner Durucan
Eylül 2008, Ankara

İçindekiler

Önsöz.....	1
İçindekiler.....	2
Şekillerin Listesi.....	5
Tabloların Listesi.....	10
Özet.....	11
Abstract	12
1. GİRİŞ.....	13
2. GENEL BİLGİLER.....	14
2.1 Antibakteriyel malzemelerin sınıflandırılması.....	14
2.1.1 Bakteri ile malzeme yüzeyindeki açığı minimuma indiren antibakteriyel sistemler.....	14
2.1.2 Bakteri yüzeyini zedeleyerek etkisiz hale getiren antibakteriyel sistemler.....	15
2.1.3 Aktif biyosit içeren antibakteriyel sistemler.....	15
2.2 Gümüş aşılantmış antibakteriyel malzemelerin sol-jel üretim süreçleri.....	17
2.2.1 Gümüş aşılantmış antibakteriyel kaplamaların sol-jel metodu kullanılarak sentezlenmesi.....	18
2.2.2 Gümüş aşılantmış antibakteriyel tozların sol-jel metodu kullanılarak sentezlenmesi.....	20
2.3 Proje başlangıcındaki öngörüler ve amaçlar.....	21
2.4 Projenin özgün değeri.....	22
2.5 Proje raporunun yapısı.....	24
3. GÜMÜŞ AŞILANTMIŞ ANTİBAKTERİYEL TOZLARIN SOL-JEL METODU İLE SENTEZİ VE MİKROYAPI/PERFORMANS BELİRLEME ÇALIŞMALARI	
3.1. Özet ve genel bilgilendirme.....	25
3.1.1 Gümüş aşılantmış antibakteriyel silika tozların sentezlenmesi.....	25
3.1.2 Biyomedikal uygulamalara yönelik gümüş aşılantmış hidroksipapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların sentezlenmesi.....	26
3.2. Deneysel gereç ve yöntemler.....	26
3.2.1 Gümüş aşılantmış antibakteriyel tozların sol-jel metodu ile sentezlenmesi.....	26
3.2.2 Hazırlanan jellerin yaşlandırılması ve ısıl işlem uygulamaları.....	27
3.2.3 Biyomedikal uygulamalara yönelik gümüş aşılantmış hidroksipapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların sol-jel metodu ile üretilmesi.....	27
3.2.3.1 HAp-gümüş antibakteriyel solüsyonun hazırlanması.....	28
3.2.4 Gümüş aşılantmış silika esaslı tozların yapısal analizleri.....	28
3.2.4.1 Gümüş aşılantmış silika esaslı tozların kimyasal dayanıklılık testleri.....	28
3.2.4.2 Gümüş aşılantmış silika esaslı tozların antibakteriyel aktivite testleri.....	28
3.3 Bilimsel bulgular.....	29
3.3.1 Gümüş aşılantmış silika tozların mikroyapısal ve fiziksel özellikleri.....	29
3.3.1.1 Asit katalizleme yoluyla oluşturulmuş gümüş aşılantmış silika jellerin XRD analiz sonuçları.....	29
3.3.1.2 Asit-baz katalizleme yoluyla oluşturulmuş gümüş aşılantmış silika jellerin XRD analiz sonuçları.....	29
3.3.1.3 Gümüş aşılantmış silika tozların BET sonuçları: Gözenek boyutu ve	

gözenek dağılıma ait mikro yapısal bulgular.....	34
3.3.1.4 Gümüş aşılınmış silika tozların optik özellikleri.....	36
3.3.2 Gümüş aşılınmış silika tozların performans özellikleri.....	39
3.3.2.1 Gümüş aşılınmış silika tozların kimyasal dayanıklılık testleri.....	39
3.3.2.2 Gümüş aşılınmış silika tozların antibakteriyel performans testleri.....	40
3.3.3 Biyomedikal uygulamalara yönelik gümüş aşılınmış hidroksipapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların yapısal özellikleri.....	42
3.3.3.1 Gümüş aşılınmış hidroksipapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların SEM-EDX analiz sonuçları.....	42
3.3.3.2 Gümüş aşılınmış hidroksipapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların XRD analiz sonuçları.....	43
3.4 Tartışma ve sonuçlar.....	44
3.4.1 Gümüş aşılınmış antibakteriyel silika tozların mikroyapısal ve fiziksel özellikleri.....	44
3.4.2 Gümüş aşılınmış antibakteriyel silika tozların performans özellikleri.....	45
3.4.3 Biyomedikal uygulamalara yönelik gümüş aşılınmış hidroksipapatit(HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların yapısal özellikleri.....	46
3.5. Öneriler.....	46
4. GÜMÜŞ AŞILANMIŞ CAM ÜSTÜ ANTİBAKTERİYEL KAPLAMALARIN ÜRETİM SÜREÇLERİ VE MİKROYAPI/PERFORMANS BELİRLEME ÇALIŞMALARI	
4.1 Özet ve genel bilgilendirme.....	47
4.1.1 Cam altıklara uygulanan antibakteriyel kaplamalar.....	47
4.1.2 Silika ara katmanlı cam altıklar üstüne yapılan gümüş aşılınmış silika esaslı kaplamalar.....	48
4.2 Deneysel gereç ve yöntemler.....	48
4.2.1 Kaplama solüsyonlarının hazırlanması ve kaplama işlemleri.....	48
4.2.2 Cam altıkların temizlenme işlemleri ve kaplamaların cam yüzeylere uygulanması.....	49
4.2.3 Kimyasal dayanıklılık testleri.....	50
4.2.4 Antibakteriyel aktivite testleri.....	50
4.3 Bilimsel bulgular.....	51
4.3.1 Homojen, sürekli, tekrarlanabilir kaplamaların elde edilmesine yönelik sol-jel üretim süreç parametreleri.....	52
4.3.1.1 Yaşlandırma zamanının kaplama morfolojisine etkisi.....	52
4.3.1.2 Çok katmanlı kaplamalarda ve kalsinasyon öncesi uygulanan kurutma işlemlerinin kaplama morfolojisine etkisi.....	52
4.3.1.3 Uygulanan kaplama sayısının kaplama morfolojisine etkisi.....	53
4.3.2 Kaplamaların yapısal ve performans özelliklerinin belirlenmesi.....	55
4.3.2.1 Gümüş aşılınmış silika bazlı kaplamaların mikroyapısal ve fiziksel özellikleri.....	55
4.3.2.2 Gümüş aşılınmış silika bazlı kaplamaların kimyasal dayanıklılık testi sonuçları.....	62
4.3.2.3 Gümüş aşılınmış silika kaplamaların antibakteriyel aktiviteleri	63
4.3.2.3.1 Gümüş aşılınmış silika kaplamaların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel özellikleri.....	64
4.3.2.3.2 Gümüş aşılınmış silika kaplamaların E.Coli bakteri çeşidine karşı antibakteriyel özellikleri.....	69
4.3.3 Alüminyum ihtiva eden gümüş aşılınmış silika kaplamaların yapısal ve performans özellikleri...72	
4.3.3.1 Alüminyum ihtiva eden (Al/Ag=1 ve 2 molar oranına sahip) gümüş aşılınmış silika kaplamaların mikroyapısal ve fiziksel özellikleri.....	72
4.3.3.2 Alüminyum ihtiva eden (Al/Ag=1 ve 2 molar oranına sahip) gümüş aşılınmış silika kaplamaların performansı.....	72
4.3.3.2.1 Alüminyum ihtiva eden gümüş aşılınmış silika kaplamaların kimyasal dayanıklılık testi sonuçları.....	74
4.3.3.2.2 Alüminyum ihtiva eden gümüş aşılınmış silika kaplamaların antibakteriyel aktivitesi.....	76
4.3.4 Silika arakatmanlı altıklar üstüne yapılan kaplamaların performans özellikleri.....	79
4.3.4.1 Silika kaplama üstüne yapılan kaplamaların antibakteriyel aktivitesi.....	79
4.4 Tartışma ve sonuçlar.....	83
4.4.1 Değişik sol-jel parametrelerinin kaplama morfolojisine etkisi.....	83
4.4.2 Kaplamaların yapısal ve performans özellikleri.....	84
4.5 Öneriler.....	84

5. GÜMÜŞ AŞILANMIŞ ANTİBAKTERİYEL/ ALEV GECİKTİRİCİ KAPLAMALARIN POLYESTER ESASLI TEKSTİLLERE UYGULANMASI

5.1	Özet ve genel bilgilendirme.....	86
5.2	DeneySEL gereç ve yöntemler.....	86
5.2.1	Tekstil yüzeylerin kaplanmasıda kullanılan solüsyonların hazırlanması.....	87
5.2.2	Kumaş yüzeylere uygulan ön işlemler, kaplama ve kaplama sonrası işlemleri.....	88
5.2.3	Antibakteriyel aktivite tespiti.....	88
5.2.4	Alev geciktirme (yanmazlık) testleri.....	88
5.3	Teknik ve bilimsel bulgular.....	88
5.3.1	Tekstil yüzey hazırlama işlemlerinin kaplama morfolojisine, kararlılığına ve antibakteriyel özelliğe etkisi.....	88
5.3.2	Kaplama sayısının ve ısı işlemin kaplama morfolojisine olan etkisi.....	92
5.3.3	Yıkama işleminin kaplamaların aşınmasına etkisi.....	93
5.3.4	Üre ilavesinin antibakteriyel performansa ve alev geciktirme direncine olan etkisi.....	96
5.3.5	Alev Geciktirme.....	98
5.4	Tartışma ve sonuçlar	98
5.5	Öneriler.....	99
6.	UYGULAMA ÖZETİ.....	100
	KAYNAKÇA.....	101

PROJE BİLGİ FORMU

EKLER

Şekillerin Listesi

- Şekil 3.1** Asit katlizleme yöntemi ile hazırlanan, iki farklı konsantrasyona sahip, gümüş aşılınmış silika jellerinin X-ray difraksiyon sonuçları a) $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$, b) $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ molar orana sahip, farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca ısıtılmış jeller. Sağ üst köşedeki büyütülmüş kısım, gümüş içermeyen, $600\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmış silika jelinin X-ray difraksiyon grafiğini göstermektedir.....30
- Şekil 3.2** Asit-baz katlizleme yöntemi ile hazırlanan, iki farklı konsantrasyona sahip, gümüş aşılınmış silika jellerinin X-ray difraksiyon sonuçları a) $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$, b) $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip, farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca ısıtılmış jeller. Sağ üst köşedeki büyütülmüş kısım, gümüş içermeyen, $600\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmış silika jelinin X-ray difraksiyon grafiğini göstermektedir.....31
- Şekil 3.3** $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip ve değişik sıcaklıklarda ($200, 400$ ve $600\text{ }^\circ\text{C}$) 2 saat boyunca ısıtılmış, a) asit katlizleme, b) asit-baz katlizleme metodları ile üretilen gümüş aşılınmış silika jellerin nitrojen absorplama/desorplama izotermi ve porozite büyüklüğü dağılımları.....34
- Şekil 3.4** Asit katlizleme metodu ile a) $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$, b) $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ molar oranlarında ve asit-baz katlizleme metodu ile c) $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$, d) $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar oranlarında üretilen ve $200, 400, 600, 800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca ısıtılmış jellerin UV-vis absorpsiyon spektra sonuçları.....37
- Şekil 3.5** Asit ve asit-baz katlizleme metodları ile üretilen, $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip, gümüş parçacıkları (siyah parçacıklar) ve poroziteli alanları (beyaz alanlar) bünyesinde bulunduran silika tozların (gri alanlar) değişik sıcaklıklarda ısıtılmış sonrasındaki şematik gösterimleri. Asit katlizleme metodu ile üretilen a) $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca ısıtılmış, b) $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca ısıtılmış tozlar, ve asit/baz katlizleme metodu ile üretilen ve c) $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca ısıtılmış, d) $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca ısıtılmış tozlar.....38
- Şekil 3.6** Asit-baz katlizleme metod ile üretilen ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmış, gümüş aşılınmış silika esaslı, tozların pH=3, 5.5, 10 solüsyonlarına maruz bırakıldıklarında, Ag^+ iyonunun salınımı açısından kimyasal dayanıklılık test sonuçları.....40
- Şekil 3.7** a) Asit katlizleme, b) asit-baz katlizleme metodu ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda ($80\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$) ısıtılmış, gümüş aşılınmış silika esaslı, tozların antibakteriyel Test sonuçları.....41
- Şekil 3.8** Sol-jel yöntemi ile üretilmiş gümüş-HAp kompozit tozlarının, $80\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmış sonrası, $1000\times$ ve $4000\times$ büyütmelelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri.....42
- Şekil 3.9** Sol-gel yöntemi ile üretilmiş gümüş-HAp kompozit tozlarının, a) $80\text{ }^\circ\text{C}$ ve b) $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmış sonrası EDX analiz sonuçları.....43
- Şekil 3.10** Sol-gel yöntemi ile üretilmiş gümüş-HAp kompozit tozlarının, $80\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmış sonrası XRD sonuçları.....44
- Şekil 4.1** Farklı sürelerde a) 1 saat, b) 3 gün yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplanan cam altlıkların SEM mikrografları.....52
- Şekil 4.2** Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra, farklı kurutma işlemlerine a) 6 saat açık havada kurutma, b) $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1 saat kurutma c) 1.5 dakika süresince $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutma, maruz bırakılan kaplamaların SEM mikrografları.....53

Şekil 4.3 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile farklı kaplama sayılarında, a) 1-kat, b) 3-kat, c) 5-kat kaplanan cam altlıkların SEM mikrografları.....	54
Şekil 4.4 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile farklı kaplama sayılarında, a) 1-kat, b) 3-kat ve c) 5-kat kaplanan cam altlıkların EDX spektralleri.....	55
Şekil 4.5 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C ve d) 700 °C, 2 saat süresince ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların XRD analiz sonuçları.....	56
Şekil 4.6 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 300 °C, b) 500 °C, c) 700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların UV-vis spektralleri ve optik fotoğrafları.....	57
Şekil 4.7 Gümüş aşılınmış silika ile 3-kat kaplanmış numunelerin, ısıtılma öncesi, kurutma sonrası ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen (300 °C, 500 °C ve 700 °C) kalsinasyon sonrası yüzey taraması yapılarak elde edilen XPS spectrum sonuçları. Kaplamayı oluşturan major bileşenlerin bölgesel alanları, örnekler arasındaki yüzey kompozisyon farklılıklarını anlamak için ok yardımı ile gösterilmiştir.....	59
Şekil 4.8 Farklı proses koşullarına tabii tutulmuş (soldan sağa: ısıtılma görmemiş, kurutulmuş, 300 °C, 500 °C ve 700 °C’ de kalsinasyon edilmiş) kaplamaların a) Ag 3d, b) Na KLL ve c) Ca 2p yüksek çözünürlük spektrumları. Gümüş ve cam bileşenleri sodyum ve kalsiyum arasındaki difüzyonun varlığı şekle dikkatli bakıldığında gözükmemektedir.....	59
Şekil 4.9 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 300 °C ve b) 500 °C’de 2 saat süresince ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların, yükseklik ve faz modunda yapılan AFM analiz sonuçları.....	61
Şekil 4.10 Gümüş aşılınmış silika sol ile 1-kat kaplanan cam altlıklarının, değişik pH değerlerine a) pH=3, b) pH= 5.5 ve c) pH=10 sahip solüsyonlara maruz bırakılması ile yapılan kimyasal dayanıklılık testi sonrası zamana bağlı UV-vis analiz sonuçları.....	63
Şekil 4.11 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....	64
Şekil 4.12 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C, d)700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri türüne karşı antibakteriyel test sonuçları.....	65
Şekil 4.13 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile farklı sayılarda a)1-kat, b) 3-kat ve c) 5-kat kaplandıktan sonra 300°C’de 2 saat süresince ısıtılma maruz bırakılan cam altlıkların Staphylococcus Aureus (gram pozitif) bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....	66
Şekil 4.14 Farklı molar oranlarda gümüş ihtiva eden, a) AgNO ₃ /TEOS=0.015, b) AgNO ₃ /TEOS=0.030 antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra 300 °C’de 2 saat süresince ısıtılma maruz bırakılan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test analiz sonuçları.....	66
Şekil 4.15 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 5-kat kaplanıp 100 °C’ de ısıtılma tabii tutulduktan sonra, farklı pH solüsyonlarına a) pH=3, b) pH=5.5 ve c) pH=10, üç gün süresince maruz bırakılan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....	67
Şekil 4.16 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplanıp 100 °C de ısıtılma tabii tutulduktan sonra, farklı pH solüsyonlarına a) pH=5.5, b) pH=10, üç gün süresince maruz bırakılan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....	68

- Şekil 4.17** Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile farklı sayılarda a) 1-kat, b) 3-kat ve c) 5-kat kaplanıp, 100 °C’de ısıtılma tabi tutulduktan sonra pH=10 solüsyonuna üç gün süresince maruz bırakılan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....68
- Şekil 4.18** Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra, 300 °C’de ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların a) Staphylococcus Aureus(gram pozitif), b) E.coli (gram negatif) bakteri eşitlerine karşı antibakteriyel test sonuçları.....69
- Şekil 4.19** Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra, 100 °C’de ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların a) Staphylococcus Aureus (gram pozitif), b) E.coli (gram negatif) bakteri eşitlerine karşı antibakteriyel test sonuçları.....70
- Şekil 4.20** Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C ve d) 700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların, E.coli (gram negatif) bakteri çeşitlerine karşı antibakteriyel test sonuçları.....71
- Şekil 4.21** Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile farklı sayılarda a) 1-kat, b) 3-kat, c) 5-kat kaplandıktan sonra 300°C’de 2 saat süresince ısıtılma maruz bırakılan cam altlıkların, E.coli (gram negatif) bakteri çeşitlerine karşı antibakteriyel test sonuçları.....71
- Şekil 4.22** Al/Ag=1 molar oranına sahip gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C ve d) 700 °C’de 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların XRD analiz sonuçları.....72
- Şekil 4.23** Farklı molar oranlarda alüminyum ihtiva eden 700 °C’de kalsine edilmiş a) Al/Ag=0, b) Al/Ag=1 ve c) Al/Ag=2, gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplanan cam altlıkların UV-vis spektralleri ve optik fotoğrafları.....73
- Şekil 4.24** Farklı molar oranlarda alüminyum ihtiva eden a) Al/Ag=0 , b) Al/Ag=1 molar oranı, gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra 300 °C’de 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların XPS analiz sonuçları.....74
- Şekil 4.25** Al/Ag=1 molar orana sahip gümüş aşılınmış silika sollar ile 1-kat kaplanan cam altlıklarının, değişik pH değerlerine a) pH=3, b) pH=5.5 ve c) pH=10 sahip solüsyonlara maruz bırakılması ile yapılan kimyasal dayanıklılık testi sonrası zamana bağlı UV-vis analiz sonuçları.....75
- Şekil 4.26** a) Al/Ag=0 ve b) Al/Ag=1 molar orana sahip gümüş aşılınmış silika sollar ile 1-kat kaplanan cam altlıklarının, pH=10 değerine sahip solüsyonlara maruz bırakılması ile yapılan kimyasal dayanıklılık testi sonrası zamana bağlı UV-vis analiz sonuçları.....76
- Şekil 4.27** Al/Ag=1 molar oranına sahip gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C ve d) 700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....77
- Şekil 4.28** Al/Ag=2 molar oranına sahip gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile farklı sayılarda a) 1-kat, b) 3-kat ve c) 5-kat kaplandıktan sonra 300 °C’de 2 saat süresince ısıtılma maruz bırakılan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....78
- Şekil 4.29** Farklı molar oranlarda alüminyum nitrat ihtiva eden a) Al/Ag=1 ve b) Al/Ag=2 molar oranına sahip gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra, 300 °C’de 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....78
- Şekil 4.30** a) Cam altlık ve b) 1-kat silika kaplama üzerine gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra, 500 °C’de ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....80

- Şekil 4.31** a) 1-kat b) 3-kat silika kaplama üzerine gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra, 100 °C’de ısıtılma tabi tutulan cam altlıklarının Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....80
- Şekil 4.32** 1-kat silika kaplama üzerine gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile a) 1-kat, b)3 -kat kaplandıktan sonra herhangi bir ısıtılma maruz bırakılmayan cam altlıklarının Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....81
- Şekil 4.33** 1-kat silika kaplama üzerine gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C ve d) 700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulan cam altlıklarının Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.....82
- Şekil 5.1** Gümüş aşılınmış antibakteriyel sol ile kaplanan, a) etanol b) hidrojen peroksit ile ön yüzey işleme tabi tutulan kumaşların SEM mikrografları. Kumaş örnekleri kaplama sonrasında 100 °C’de 1 saat süresince ısıtılma tabi tutulmuşlardır.....89
- Şekil 5.2** Ham ve etanol veya hidrojen peroksit ile 15 dakika boyunca oda sıcaklığında yüzey işleme maruz bırakıldıktan sonra gümüş aşılınmış antibakteriyel sol ile kaplanan kumaşların XRD analiz sonuçları. Ekteki küçük grafik, gümüş saçınımının arka plan içerisinde daha iyi tanımlanabilmesi için, ham ve etanol ile yüzey işleme yapıldıktan sonra kaplanan kumaşın yavaş çekimde elde edilen XRD sonuçlarını göstermektedir.....89
- Şekil 5.3** Etanol ve hidrojen peroksit ile yüzey işleme tabi tutulduktan sonra gümüş aşılınmış silika sol ile kaplanan antibakteriyel kumaşların 500X büyütmedeki elektron mikroskop (SEM) görüntüleri. Etanol ile ön yüzey işleme tabi tutulup, antibakteriyel sol ile kaplandıktan sonra a) distile su ve b) deterjanlı su ile yıkanmış kumaşların elektron mikroskop görüntüleri. Hidrojen peroksit ile ön yüzey işleme tabi tutulup antibakteriyel sol ile kaplandıktan sonra c) distile su ve d) deterjanlı su ile yıkanmış kumaşların elektron mikroskop (SEM) görüntüleri.....90
- Şekil 5.4** Etanol ve hidrojen peroksit ile ön yüzey işleme tabi tutulup, gümüş aşılınmış sol ile kaplanankumaşların yıkama öncesi ve sonrasında, staphylococcus (gram pozitif) bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performanslarını gösteren optik resimler. Etanol ile yüzey işleme tabi tutulduktan sonra antibakteriyel sol ile kaplanan kumaşların a) yıkama öncesi, b) distile su ve c) deterjanlı su ile 70 °C’de 15 dakika boyunca gerçekleştirilen yıkama sonrası antibakteriyel test sonuçları. Hidrojen peroksit ile yüzey işleme yapıldıktan sonra antibakteriyel sol ile kaplanan kumaşların d) yıkama öncesi, e) distile su ve f) deterjanlı su ile yıkama sonrası, antibakteriyel test sonuçları. Üst kısımda yer alan optik resim kontrol malzemesi olarak kullanılan ham kumaşın Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçlarını göstermektedir.....91
- Şekil 5.5** Gümüş aşılınmış silika esaslı solüsyonlarla 1-kat, 3-kat ve 5-kat kaplanlanmış tekstil yüzeylerinin, farklı büyütmelelerdeki elektron mikroskop (SEM) görüntüleri.....92
- Şekil 5.6** Kaplanmamış tekstil yüzeyinin ve gümüş aşılınmış silika esaslı solüsyonlarla kaplanmamış tekstillerin kimyasal kompozisyonunu yansıtan SEM-EDX analiz spektralleri. Kaplanmamış numunelerde gümüşe ait ışınlar oklarla işaretlenmiştir. Adlandırılmamış diğer ışınlar tekstile ya da SEM incelemesi için gereken iletken altın filme aittir.....93
- Şekil 5.7** a) Ham kumaşın ve gümüş aşılınmış silika sol ile kaplanan antibakteriyel tekstil yüzeylerinin b) yıkama öncesinde ve c) distile su ve d) deterjanlı su ile 70 °C’de 15 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama sonrasındaki EDX analiz sonuçları.....94
- Şekil 5.8** Antibakteriyel/ alev geciktirici dual fonksiyonel sol ile kaplanan kumaşların a) yıkama öncesi b) distile su ve c) deterjanlı su ile 70 °C’de 15 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama sonrası XRD analiz sonuçları.....95
- Şekil 5.9** Üre içermeyen çift fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici sol ile kaplanan kumaşların a) yıkama öncesi, b) distile su ve c) deterjanlı su ile 70 °C’de 15 dakika boyunca gerçekleştirilen yıkama sonrası Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performanslarını gösteren optik resimler95

Tabloların Listesi

Tablo 3.1 Değişik yöntemlerle, a) asit katlizleme ve b) asit-baz katalizleme metodu, üretilen gümüş aşlanmış silika bazlı solüsyonların formülasyonları ve yaklaşık jelleşme zamanları.....	27
Tablo 3.2 HAp-gümüş kompozit malzeme üretiminde kullanılan gümüş aşlanmış solların formülasyonları.....	27
Tablo 3.3 Değişik kalsinasyon sıcaklıklarında 2 saat boyunca ısıtılmış silika jeller içinde bulunan gümüş parçacıklarının ortalama boyutları.....	32
Tablo 4.1 Cam altlıkların kaplanmasında kullanılan gümüş aşlanmış silika esaslı solüsyonların formülasyonları.....	49
Tablo 4.2 Farklı proses koşulları altında oluşturulmuş gümüş aşlanmış silika kaplamaların, XPS analizlerinden elde edilen yüzey kimyasal kompozisyon sonuçları.....	60
Tablo 5.1 Tekstil yüzeylere uygulanan antibakteriyel ve çift fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici kaplama solüsyonlarının hazırlanması.....	87

Şekil 5.10 Üre ihtiva eden antibakteriyel/ alev geciktirici çift fonksiyonlu sol ile kaplanan kumaşların a) yıkama öncesi b) distile su ve c) deterjanlı su ile 70 °C’de 15 dakika boyunca gerçekleştirilen yıkama sonrasındaki XRD analiz sonuçları.....96

Şekil 5.11 Üre ilavesi yapılmamış çift fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici sol ile kaplanan kumaşların a) yıkama öncesi, b) distile su ve c) deterjanlı su ile 70 °C’de 15 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama sonrası Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performanslarını gösteren optik resimler. Üre ihtiva eden antibakteriyel/alev geciktirici çift fonksiyonlu sol ile kaplanan kumaşların d) yıkama öncesi, e) distile su ve f) deterjanlı su ile 70 °C’de 15 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama sonrası Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performanslarını gösteren optik resimler. Üst kısımda yer alan optik resim kontrol malzemesi olarak kullanılan ham kumaşın Staphylococcus Aureus bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçlarını göstermektedir.....97

Şekil 5.12 Çift fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici sol ile kaplanan kumaşın (sol) ve ham kumaşın (sağ) değişik yanma zamanlarındaki a) 3 saniye b) 4 saniye c) 7 saniye d) 14 saniye e) 20 saniye ve f) 22 saniye, alevin ilerleyişini gösteren resimler.....98

Özet

Bakteriyel mikroorganizmaların çoğalmasına engel olup, yok edilmesi işlevlerini yerine getirecek kaplamaların ve yeni malzemelerin geliştirilmesi bu mikroorganizmaların insan sağlığına olan etkilerini an aza indirmek üzere önem teşkil etmektedir. Bu projenin ana çalışma konusu gümüş biyosit taşıyan silika esaslı antibakteriyel malzemelerin kaplama ve toz formunda sol-jel metodu ile üretim süreçlerinin belirlenmesi ve bu sistemlerde antibakteriyel aktiviteyi ve dayanımı belirleyen malzeme özelliklerinin tanımlanmasıdır. Projenin ilk aşamasında gümüş aşılansız silika esaslı tozlar üretilmiş ve sol-jel kimyasında yapılan değişimlerin - asit katalizleme, asit/baz katalizleme- ve takip eden ısı işlemlerin silika mikroyapısına ve gümüş parçacık boyutuna olan etkileri incelenmiştir. Asit katalizleme metodu ile elde edilen tozlar mikroporoz bir yapı gösterirken, asit-baz katalizleme metodu ile üretilen tozların, daha büyük gözenekli (mesoporoz) bir yapı gösterdiği bulunmuştur. Mesoporoz yapının daha büyük gümüş parçacık oluşumuna neden olarak, silika matrisin kristalleşmesini kolaylaştırdığı ve antibakteriyel performansı arttırdığı bulunmuştur. Takip eden çalışmalarda toz üretimi esnasında kullanılan sol formülasyonlarını kullanarak gümüş aşılansız cam üstü kaplamaların homojen şekilde elde oluşturulmasına yönelik kaplama ve ısı işlem parametreleri tespit edilmiştir. Kaplamalarda kritik olarak yüzeyde bulunan gümüşün, kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile 500 °C'den sonra cam altlığına difüzyon ettiği ve buna bağlı olarak antibakteriyel performansın azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kalsinasyon sonrası kaplamalardaki renklenmenin gümüşün iyonik (Ag^+) yada metalik (Ag^0) formda olmasına bağlı olduğu bulunmuş ve kaplama formülasyonuna alüminyum ilavesiyle renklenme sorununun kontrol edildiği kaplamalar geliştirilmiştir. En son aşamada ise, polyester esaslı kumaşlara antibakteriyel/alev geciktirici özellik katan çift fonksiyonlu sol-jel kaplamalar oluşturulmuştur. Tekstil yüzey hazırlama işlemlerinin kaplamaların yıkama dayanımına ve antibakteriyel aktiviteye ve farklı fosfat esaslı bileşenlerin yanmazlığa etkileri belirlenmiştir.

Abstract

There is a strong and urgent need for developing functional materials and surfaces that can prevent proliferation and survival of the bacteria to minimize the adverse effects of these microorganisms on public health. The objective of the project is establishing sol-gel based processing routes for development of silver biocide-doped antibacterial silicate based coatings and powders and determination material properties defining the antibacterial activity and durability. During the first phase of the project silver-doped silica based powders have been synthesized and the effects of modifications in sol-gel chemistry -acid catalysis and acid/base catalysis-and subsequent heat treatments on silica microstructure and on silver particles size have been investigated. The acid-catalyzed sol-gels formed a microporous silica network whereas the two-step catalyzed silica exhibited a mesoporous structure. It was found that mesoporous structure leads to formation of bigger silver particles and promotes crystallization of silica network upon calcination and improving the antibacterial performance. In the following phase, coating and heat treatment process parameters leading to formation of uniform and continuous silver-doped coatings on glass substrates have been defined. One critical finding related to coating properties was diffusion of the surface silver into the bulk upon calcination at temperatures higher than 500 °C. This compositional change causes degradation of antibacterial activity. In addition, the coating color change due to the chemical state of silver that can be present either in ionic (Ag^+) or metallic state (Ag^0) can be controlled by addition of aluminum into sol-gel formulation. In the final part of the project coatings on polyester-based fabrics have been developed for obtaining antibacterial/flame retardant dual functional textile finishes. The effects of textile surface pretreatment on coating erosion during laundering, on antibacterial activity and effects of different phosphorous components on flammability have been reported.

BÖLÜM 1

Giriş

Hızla artan teknoloji sonucu oluşan kirlilik, farklı bakteriyel mikroorganizmaların gelişmesine ve gün geçtikçe direnç kazanmasına neden olmaktadır. Giderek güçlenen bu mikroorganizmalar koku ve leke gibi çevresel etkilere ek olarak, hastalıkların yaygınlaşmasına neden olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı patojenik bakterilerin ve benzeri mikroorganizmaların yüzeylere yapışıp, takip eden gelişmesini engelleyen ve tercihen tamamen yok eden antibakteriyel özellikli malzemelerin ve yüzey kaplamalarının geliştirilmesi toplum sağlığı açısından önem teşkil etmektedir. Bu tip antibakteriyel ya da antimikrobiyal olarak adlandırılan malzemeler, ortak yaşam alanlarında kullanılan cisimlerin yüzeyine yerleşip çoğalabilen ve bakteri kökenli enfeksiyonların insanlar arasında yaygınlaşmasına neden olan mikroorganizmaların çoğalmasını ve yaşamasını engellemek amacı ile kaplama veya toz formunda kullanılmaktadır. Kaplama formunda bu malzemelerin uygulanacağı ürünler cam yüzeyler, yer-duvar kaplama seramik ürünler, buzdolabı, mutfak donanımı vb iken, toz formunda ise hava filtresi, boya, deterjan, tekstil gibi değişik uygulamalarda kullanım imkanı bulabilmektedir. Proje dahilinde, bahsedilen bu sosyal ve teknolojik ihtiyaçlar doğrultusunda insan sağlığı ile ve hücreleriyle uyumlu, uzun dönem etkisini koruyabilen, çevresel faktörlere karşı dayanıklı, farklı tipteki bakteriler üzerinde etki sağlayabilecek cam üstü kaplama ve toz formunda antibakteriyel malzemelerin üretim süreçlerinin ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

Genel Bilgiler

2.1 Antibakteriyel malzemelerin sınıflandırılması

Geniş bakteri spektrumuna karşı antibakteriyel özellik gösterebilecek ideal antibakteriyel malzemeler aşağıda listelenen özelliklere sahip olmalıdır.

1. Yüzeğe uygulandıktan uzun süre antibakteriyel özellik gösterebilmelidir.
2. İnsan hücreleriyle uyumlu olmalı, toksik etkisi olmamalıdır. Özellikle biyomedikal implant gibi in vivo uygulamalarda bu özellik kritik önem kazanmaktadır.
3. Uygulandığı malzemeye estetik açıdan uyumlu olması için renksiz ve transparant olmalıdır.
4. Kimyasal açıdan dayanıklı olmalıdır. Farklı kimyasal ortamlara yada çevre koşullara (ısı, nem, ışık vb.) maruz kaldığında bozunmamalıdır.

Antibakteriyel malzemeleri

1. Bakteri ile malzeme yüzeyindeki açığı minimuma indiren antibakteriyel sistemler
2. Bakteri yüzeyini zedeleyerek etkisiz hale getiren antibakteriyel sistemler
3. Aktif biyosit içeren antibakteriyel sistemler

olmak üzere üç ana grupta sınıflandırmak mümkündür.

2.1.1 Bakteri ile malzeme yüzeyindeki açığı minimuma indiren antibakteriyel sistemler

Bu gruba giren antibakteriyel özellik gösteren malzemeler, bakterilerin katı yüzeylerle fiziksel kontakını minimuma indiren sistemleri oluşturmaktadır. Lotus çiçeği yaprağı gibi doğal malzemelerden esinlenerek üretilmiş yüzey yapıları sayesinde ya da fluoro, (Kurosaka ve ark., 2000), ya da polyetilen glikol (PEG) (Desai ve ark., 1992) gibi organik kaplama yardımıyla hidrofobik (tercihen ultrafobik yani suyla kontak derecesi $>150^\circ$) özellik kazandırılmış yüzeyler bu gruba örnek teşkil etmektedir. Bu yüzeyler bakterileri tamamen yok etmemekte ve sadece bakteriyostatik (bakteri çoğalmasını durduran) özellik göstermektedirler. Implant yüzeylerinde bakteri çoğalmasının engellenmesi için yüzey modifikasyonu yapılarak oluşturulan polyethylene kaplamalar bu gruba girmektedir. Bu filmlerin *epidermidis*, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakteri çeşitlerine karşı dirençleri Desai ve arkadaşları tarafından 1992' de araştırılmıştır. Sonuç olarak, polyetilenle yapılan yüzey modifikasyonunun, implant kaynaklı enfeksiyonları önemli ölçüde düşürdüğü bulunmuştur.

Zahmetli üretim süreçleri de göz önüne alındığında bu yüzeyler ancak kısıtlı uygulama alanları bulabilmektedir. Bu tip lotus yaprağı gibi nano düzeyde şekillendirilmiş yüzeylerin ve organik katkı sistemlerin kullanımını zor kılan diğer bir sorunda güneş ışığına (UV) karşı olan hassaslıklarından kaynaklanan yapısal dayanıksızlıklarıdır.

2.1.2 Bakteri yüzeyini zedeleyerek etkisiz hale getiren antibakteriyel sistemler

Antibakteriyel özellik gösteren diğer bir grup ise kontak yoluyla bakterileri yok eden kaplamalardır. Fotokatalitik özellik gösteren ve ışık ya da UV ile uyarılınca kuvvetli organik oksidant olan hidroksil (OH⁻) ve superoksit (O₂⁻) radikaller üreten “kendi kendini temizleyen” titaniya (TiO₂) kaplamalardan esinlenerek yapılmış sistemler ya da nitrik oksit (NO) salan sistemler bu gruba örnek olarak sıralanabilir (Kikuchi ve ark., 1997; Nablo ve ark., 2001).

Uzun yıllardır bilindiği gibi, titanium oksit parçacıkları, UV ışığına maruz kaldıklarında organik kalıntıları parçalamaktadır. Bu yöntem ile cam, ayna ve binaların dış yüzeylerinde kendi kendini temizleyen sistemler oluşturulmaktadır. Aynı zamanda gümüşün titanyum dioksit parçacıklarına ilavesi ile hem antibakteriyel özellikte hem de biyouyumlulukta artış gözlemlenmiştir (Page ve ark., 2006).

Bu gruba eklenecek diğer bir malzeme türü, bakterilerin hücre duvarlarını moleküler bir bıçak gibi zedeleyerek ölmesine yol açan özel sentezlenmiş polimerler ihtiva eden kaplamalardır. Uzun ve esnek alkali gruplarıyla mesela poly(4-vinylpyridine) sözü edilen polimerlere tipik bir örnek teşkil etmektedir. Poly(4-vinylpyridine) kaplamalar ile ilgili bir çalışma Tiller ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılmıştır. Çalışma kapsamında Poly(4-vinyl-*N*-alkylpyridinium bromide) cam yüzeyine uygulanmıştır ve havada taşınan bakteriler üzerine etkili olduğu bulunmuştur. Ancak, bu çalışma cam üstü kaplamalar için bakterilere karşı etkili olduğu gözlemlenmesine rağmen, plastik, metal ve tahta yüzeylere uygulanması durumunda bakterilere karşı herhangi bir etkide bulunmadığı görülmüştür. (Tiller ve ark., 2001).

2.1.3 Aktif biyosit içeren antibakteriyel sistemler

Bu gruba giren malzemeler, antibakteriyel özellik gösteren aktif biyosit (biocide) içeren ve sürekli bir şekilde bu biyositleri salan sistemlerdir. Biyosit salan bu sistemleri beş kısımda topluyabiliriz. Bunlar 1. antibiyotik (Pai ve ark., 2001), 2. klorin (Adams ve ark., 1999), 3. iyodin (Gottardi ve ark., 1983), 4. chitosan (Chen ve ark., 2005), 5. gümüş (Jeon ve ark., 2003). Biyosit salan monolitik ve kaplama şeklinde değişik sistemler bu amaca yönelik malzeme grubunu oluşturmaktadır. Biyositler, bakterilerin hücre duvarlarını zedeleme, zayıflatma, hücre içi beslenme ve solunumu kontrol eden enzimatik aktiviteleri durdurma/değiştirme gibi mekanizmalara neden olurlar.

1. Antibiyotik: Kemoterapötik ajan olan antibiyotik birçok mikroorganizmaya ve mantara karşı etkilidir. Etkiledikleri bakteri tipine göre sınıflandırılmaktadırlar. Antibiyotikler, bakterinin enzim sistemini bozarak nükleik asit ve protein, sentezlemelerini engellerler. Antibiyotiği biyosit olarak kullanmayı kısıtlayan en önemli olay, bakterilerin zaman içerisinde antibiyotiklere karşı direnç kazanmasıdır. Bakteriler genlerinde mutasyona uğrayarak veya kullanılan antibiyotiğe karşı etkili diğer bir bakteriden gen geçişi sağlayarak, antibiyotiklere karşı direnç kazanmaktadırlar. Yalnız antibiyotik kullanımı, bakterilerin antibiyotiklere karşı direnç kazanmasını hızlandırmaktadır.

2. Klorin: Bakteri sporları dahil birçok mikroorganizmayı etkileyen klorin cam yüzeylere, suya ve çalışma yüzeylerine uygulanabilmektedir. Klorin, bakteri hücresine difüz ederek hücre protoplazmasının oksitlenmesine neden olur. Aynı zamanda hücre duvarını zedeleyerek,

besinlerin hücre dışına çıkmasına neden olurlar ve bunun sonucunda hücre dehidrasyonu oluşur. Klorinin antibakteriyel uygulamalarda kullanımını kısıtlayan en önemli faktör, çok düşük konsantrasyonlarında kullanımının bile toxicitye neden olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, oksitlenmesi durumunda, çok tehlikeli organik bileşiklere dönüşebilmektedir.

3. İyodin: Biyosit salan antibakteriyel maleme türüne girmektedir. İyodinin antibakteriyel özelliğinin yanında yara iyileştirme özelliğide bulunmaktadır.

4. Chitosan molekülü: Biyolojik ve kimyasal açıdan selüloza benzeyen chitosan molekülü, bakteri hücresine yerleşerek RNA ve protein sentezini engeller ve sonuç olarak bakterilerin işlevini yitirmesine neden olmaktadır. Chitosan molekülünün çok geniş bir mikroorganizma türüne karşı, (gram pozitif, gram negatif ve mantarlara) etkili olduğu bulunmuştur (Chen ve ark., 2005).

Bu sistemler genel olarak etkili olmakla beraber, yukarıda açıklandığı gibi antibakteriyel uygulamalarda kullanımını kısıtlayan dezavantajlara sahiptirler. Bazı durumlarda antibakteriyel özellik veren maddeler zamanla sistemden yıkanıp ayrılabilen (leach-out), açığa çıkan reaksiyon bileşikleri ya da reaksiyon yan ürünleri çevreyle uyumsuzluk gösterebilmekte, istenmeyen kokulara ek olarak bazen insan hücreleri için de zehirleyici özellik gösterebilmektedir. Bazı antibiyotik yüklenmiş sistemler ise mikroorganizmaların yeni ilaca zamanla geliştirebildiği özgün doğal savunma sistemleri sonucu etkinliğini kaybedebilmektedir ya da antibiyotikler sadece özel bir bakteri türü ya da grubu üzerinde etkili olmaktadır.

5. Gümüş: Biyosit salan yukarıdaki sistemler etkili olmakla birlikte, bahsedilen dezavantajlarından dolayı kullanım alanları sınırlı kalmaktadır. İdeal antibakteriyel sistemi gümüş salan malzemeler oluşturmaktadır. Çünkü, zehirli ve aşındırıcı yapıya sahip olmayan gümüş parçacıkları biyoyumlu ve çok geniş bir spektrumda bakteri çeşidi üzerinde ekilidir. Aynı zamanda çok uzun süre antibakteriyel özelliğini koruyabilmektedir ve değişik kimyasal ortamlara, çevresel faktörlere karşı da dayanıklıdır. Ek olarak, göreceli olarak ucuz olan gümüşe karşı bakteriler direnç kazanamazlar. Genellikle gümüş parçacıklarının kimyasal dayanımını daha fazla arttırmak için, silika matris içinde oluşturulmaktadır.

Çok eski zamanlardan beri antibakteriyel malzeme olarak kullanılan gümüşün aynı zamanda virüslere karşıda etkili olduğu bulunmuştur. Nanotechnology adlı dergide yayınlanan bir makaleye göre, gümüşün HIV virüsü üzerine de etkisi olduğu bulunmuştur (Elechiguerra ve ark., 2006).

Gümüş iyonunun antimikrobiyal özellikleri ve yara iyileştirici olarak kullanımı uzun zamandır bilinmektedir. Su ve diğer sıvıların depolanmasında, açık yaraların ve kemiklerin tedavisi amaçlı olarak kullanımı tarihi Mısır ve Roma uygarlıklarında belgelenmiştir (Grier ve ark., 1983). Orta çağda gümüş mutfak malzemeleri kullanmak bir sağlık göstergesi ve ayrıcalık sayılmıştır. 1900 lu yıllarda insanlar, süt, şarap gibi içeceklerin bozulmasını engellemek için içeceği barındıran kaplara gümüş para koymuşlardır. 1920'lerde gümüş iyonlarının ve radikallerinin antibakteriyel olarak kullanımı bilimsel anlamda kabul görmüştür. 1950'lerde antibiyotiklerin bulunmasıyla biraz göz ardı edilen bu doğal biyosit, bakterilerin antibiyotiklere karşı direnç kazanması ile son yıllarda yine dikkat toplamaya başlamıştır.

Gümüşün antibakteriyel özelliği serbest olarak gümüş iyonu (Ag^+) salmasından kaynaklanmaktadır (Berger ve ark., 1976). Kabul gören mikrobiyolojik mekanizmaya göre, antibakteriyel etki gümüş iyonlarının hücre duvarlarında bulunan elektron bağışlayıcısı olan thiol (sulphydryl, $-SH$) gruplarıyla etkileşmesi sonucu oluşmaktadır. Söz konusu etkileşim aracılığıyla oluşan dayanıklı ($-S-Ag$) kompleksleri hücrenin hidrojen yoluyla gerçekleşen enerji transferini durdurmakta ve bakteri hücrelerinin ölümüne yol açmaktadır.

Günümüzde gümüş çok yaygın olarak antibakteriyel ve yara iyileştirici malzeme olarak, yara bantlarında, seramik yüzeylerinde, yer ve duvar karolarında, banyo ve tuvaletlerdeki vitrifikasyon ürünlerinde, boyalarda, tekstil yüzeylerinde kaplama veya toz formunda ilave ile kullanılmaktadır. Gümüş iyonu salan çamaşır makineleri, gümüş içeren buzdolabı ve vantilatör kaplamaları günümüzde yaygın olarak üretilmektedir. Gümüşün günümüzde bu kadar yaygın olarak kullanılmasının nedeni, daha önce belirtildiği gibi, insan hücreleriyle biyouyumlu ve korrosive olmamasından dolayı uzun süre antibakteriyel etkiye sahip olması gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Fakat hala, gümüş içeren malzemeler için, renk sorunu, gümüş iyonunun yavaşça sistemden salınımını sağlayarak, antibakteriyel etkiyi uzun süre korumak, kimyasal dayanıklılığı arttırmak gibi konularda gelişimine gerek duyulmaktadır.

Bu çalışmada antibakteriyel özellik, biyosit işlevi gören gümüş iyonlarının (Ag^+) çıkarılması (salıverilmesi) yoluyla gerçekleşmektedir. Bu tip bir sistem hem gümüşün uygun dozda ve kimyasal formda insan doku hücreleri için zehirleyici etki yaratmaması, hem de nispeten ucuz ve sağlanması kolay bir kaynak olmasından dolayı yukarıda bahsi geçen diğer sistemlere oranla teknolojik olarak uygulanabilirlik açısından daha anlamlı gözükmektedir. Antibakteriyel özellik gümüş tuzları; gümüş nitrat, ($AgNO_3$) gümüş klorid ($AgCl$), gümüş sülfat ($AgSO_4$) ve gümüş kompleksleri (gümüş sulfadiazine) için de geçerlidir. Ama tuz ve kompleksleştirme bileşiklerinin hücresel birimlere iyonik gümüşün etkisinden farklı olarak ek etkileşimlerde olabilmektedir. NO_3 , Cl , SO_4 gibi bileşiklerden, ek ya da paralel olarak işleyen diğer mekanizmalar sonucu oluşan reaksiyonlarla (mesela oksidasyon) insan doku hücrelerine de zarar verebilmektedir. İdeal bir antibakteriyel sistemde dolayısıyla gümüşün uygun kimyasal durumda aşılınmış olması gerekmektedir.

2.2 Gümüş aşılınmış antibakteriyel malzemelerin sol-jel üretim süreçleri

Bu çalışmada, antibakteriyel özelliği olan gümüş nanoparçacıklarının silika matris içine enkapsulasyonu önerilmiştir. Çünkü silikat esaslı kaplama, güneş ışığı, ısı, su/nem, fiziksel aşınım gibi kullanım koşullarında bozuntuya (degradation) uğrayan organik ve polimerik esaslı matrikslere karşı daha dayanıklı bir kaplama malzemesidir. Böylece, gümüşün kimyasal dayanımının değişik pH ortamlarına karşı önemli ölçüde artacağı düşünülmektedir.

Gümüşü silika ve silikat esaslı camlara farklı kimyasal durumlarda (oksid, metalik, iyonik) aşılama için birçok alternatif bulunmaktadır. Gümüş aşılınmış silikat esaslı camların üretimleri sputtering, iyon implantasyonu, mikroemülsiyon, çökeltme, hidrotermal, iyon değişimi gibi işlemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Bu metodlardan, özellikle sol-jel metodu diğerlerine göre daha üstün özelliklere sahiptir. Sol-jel metodu için yüksek sıcaklıklara gerek yoktur. Elde edilen ürünler yüksek saflıktadır ve başlangıç solüsyonların karışımı molekül mertebesinde sağlandığından homojen yapıya sahiptirler. Ayrıca sol-jel metodu ile değişik yapıda ürünler (ince film, fiber, toz) elde edilebilir. Sol-jel kimyasıyla üretilecek kaplamalar

hemen her tür malzeme grubuna (polimer, seramik, metal) ve farklı geometrilere uygulanabilirlik potansiyeli taşımaktadır. Aynı zamanda karakteristik olarak nano boyutta gözenekli bir mikroyapıda olan sol-jel silikatların, gümüşle donanmış yüksek yüzey alanlı bir kaplama formunda, antibakteriyel duyarlılık olarak aynı miktarda gümüş içeren pürüzsüz ve düz bir yüzeye göre daha etkili olması beklenmektedir. Bu nano-yapılanmış kaplamada yüzey ile bakteri arasındaki etkileşimin kontak alanının daha büyük olması beklenmektedir. Ayrıca temel yapı olarak ağ şeklinde bağlantılı silikat-esaslı matris ve büyüklüğü kontrol edilebilir. Nano-gözenekler ihtiva eden kaplamanın matrisi kesiti boyunca enkapsüle edilmiş gümüş parçacıklar sayesinde kontrollü ve sürekli bir şekilde biyosit yani Ag^+ salgılanmasının mümkün olacağı düşünülmektedir. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı gümüş aşılansız silika malzemelerin üretimi esnasında proje teklifindedeki önerildiği üzere sol-jel metodu kullanılmıştır.

2.2.1 Gümüş aşılansız antibakteriyel kaplamaların sol-jel metodu kullanılarak sentezlenmesi

Düşük sıcaklık prosesi olan sol-jel metodu, oksit malzemelerin örneğin seramik ve camların sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çoğu zaman elde edilen seramikler çok hafif olmasına rağmen, tok bir yapıya sahiptirler. Sol-jel prosesi, nanometre boyutunda parçacıkların oluşması ve bunların üç boyutlu ağ yapıda birleşmesi ile gerçekleşmektedir. Bu teknikte sol-jel parametrelerinin değiştirilmesi ile, farklı kompozisyon ve yapıda ürün oluşturulabilmektedir. Ayrıca bu prosesin modifiye edilmesi ile, farklı yapılarda (fiber, monolit, kaplama, toz) malzeme üretimi mümkün olmaktadır. Örneğin; jel formundaki bir üründen, özel bir kurutma işlemine tabi tutulmasıyla düşük yoğunluğa sahip aerojel elde edilebilir (Livage ve ark., 1997).

Sol-jel kimyası kullanılarak elde edilen ürünler, optik kaplamalarda, enerji depolamada, nanoelektroniklerde ve seramik ve cam üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bizim önermiş olduğumuz toz ve kaplama formundaki gümüş aşılansız silika sistemler, cam üretim kısmına girmektedir. Literatürde sol-jel metodu kullanılarak toz ve kaplama formunda gümüş aşılansız silikat yapı üretimi yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. (Brusilovsky ve ark., 1988; Hinsch ve ark., 1992; Mennig ve ark., 1997; De ve ark., 1996). Bu çalışmalara ek olarak, sol-jel kimyasıyla oluşturulmuş gümüş aşılansız, toz ve kaplama formlarında silikatların ve monolitik dört bileşimli biyocamin ($SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5$) antibakteriyel özelliklerini vurgulayan çeşitli çalışmalar da vardır. (Kawashita ve ark., 2000; Jeon ve ark., 2003; Bellantone ve ark., 2000). Literatürdeki bu çalışmalarda, kaplama solüsyonunun hazırlanması esnasında genellikle silika kaynağı olarak (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$), tetra etil orto silikat, gümüş kaynağı olarak ($AgNO_3$), gümüş nitrat, distile su, etanol ve katalizör olarak (HNO_3), nitrik asit kullanılmıştır

Hazırlanan film içerisindeki gümüş kaynağı $AgNO_3$ gümüş nitrat, gümüş ve nitrat iyonlarına ayrılmaktadır. Gümüş iyonunun metalik forma geçebilmesi için;

1. 350 °C üzerinde oksidatif ortamda kalsine ederek.
2. UV ışığına maruz bırakarak
3. İndirgenmiş gaz ortamında kalsine ederek

yukarıda bahsedilen üç işlemten birisi uygulanabilir (Sakka ve ark., 1998). $Ag-SiO_2$ filmlerin oluşumunu açıklayan bir mekanizma literatürde hala tam olarak açıklanamamaktadır. Bruni ve arkadaşları, bağ yapmamış Si-O terminal grupların, katyon değişimi sonucunda Si-O-Ag kompleks yapıya dönüştüğünü, düşünmektedirler (Bruni ve ark., 1996). Bu mekanizmanın

doğruluğunu ispatlamak çok zordur. Fakat SiO transformasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği, gümüş iyon varlığından anlaşılabilir. Jeon ve arkadaşları, ısıtma işlem sıcaklığındaki artış ile birlikte, Si-OH stretching, Si-O-Si bending titreşimlerini gösteren absorpsiyon bandalarının yüksek dalga boylarına doğru kaydığını gözlemlemişlerdir. Bending ve stretching bandlarındaki bu kayma, yapının içerisinde bulunan organik bileşiklerin ve suyun giderilmesi ile birlikte, silika ağ yapısında oluşan yoğunlaşmayı göstermektedir (Jeon ve ark., 2003).

Gümüş aşılınmış silika kaplama üretiminde karşılaşılan en büyük sorunlardan birisi, sıcaklığa bağlı olarak renklenmenin oluşmasıdır. Ritzer ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, hazırlanan filmlerin renginin oda sıcaklığında sarımsak olduğu, ve numuneye uygulanan ısıtma işlem sıcaklığı 200-300 °C'ye çıktıkça, filmin renginin koyu kahverengiye dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu renk değişiminin, film içerisinde yer alan gümüş nanoparçacıklarının oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 400 °C üzerinde yapılan ısıtma işlem sonucunda, filmin transparan hale geldiği, fakat renkteki bu açılmanın UV ışığına maruz bırakma ile tekrar sarımsak hale geldiği gözlemlenmiştir. Ancak 600 °C üzerinde yapılan ısıtma işlem sonucu gümüşün silika matris içerisine enkapsülasyonunun tamamen sağlanmasından dolayı, oluşan sarımsak rengin sabit kaldığı bulunmuştur (Menning ve ark., 1997). Fakat bazı araştırmacılar, ısıtma işlem sıcaklığına göre değişen kaplama renginin, gümüş nanoparçacıkların sıcaklık değişimi ile agregasyon olarak topraklanması ve tekrardan toprak formundan bozularak küçük gümüş parçacıklarını oluşturması sonucu gerçekleştiğini düşünmektedirler (Ritzer ve ark., 1997).

Kaplamalarda homojenliğin ve sürekliliğin sağlanması, çatlaksız bir yapıya sahip kaplama üretimi antibakteriyel özellik açısından önemlidir. Çatlaksız yapıya sahip kaplama üretiminde ise en önemli parametrenin viskozite değeri olduğu bulunmuştur. Li ve arkadaşlarına göre, kaplama için viskozite optimum değerinin, 3 cp olduğu bulunmuştur (Li ve ark., 2003). Ayrıca, başlangıç solüsyonuna eklenen gümüş miktarında, jelleşme ve viskozite üzerine etkisi olduğu bulunmuştur. Örneğin; jelleşme noktasına 2 mol % gümüş içeren sol ile bir kaç günde ulaşılır iken, 0.1 mol gümüş içeren sol, haftalarca sıvı formunda kalabilir. Brinker ve arkadaşlarına göre, gümüş nitrat tuzu, sol parçacıklarının etrafında bulunan çift katmanlı yapıyı bastırarak, solün kararlılığının bozulmasına ve sonuç olarak jelleşme süresinin kısalmasına neden olmaktadır (Brinker ve ark., 1985).

Film üretimi esnasında dikkat edilmesi gereken diğer bir proses parametresi, kalsinasyon atmosferidir. Kalsinasyon atmosferindeki farklılığın, en son optik özellikler üzerinde önemli ölçüde etkisi olduğu saptanmıştır. İndirgeyici atmosfer ortamında yapılan ısıtma işleminin, gümüş nitrat bileşiğinin ayrışmasını destekleyerek, daha küçük boyutlarda gümüş parçacıklarının elde edilmesine neden olduğu bulunmuştur. Böylece, film düşük kalsinasyon sıcaklıklarında renksiz ve transparan hale gelmektedir (Epifani ve ark., 2000).

Uygulanan kaplama sıcaklığının ve ortamının yanı sıra, kaplama solüsyonunun hazırlanması esnasında kullanılan sol-jel parametrelerinde elde edilen kaplamaların özelliklerine etkisi olduğu bulunmuştur. Bu sol-jel parametreleri başlangıç solüsyonunda bulunan H₂O/TEOS molar oranı ve gümüş miktarıdır. Garnica ve arkadaşları, bu iki parametrenin optimizasyonu ile, amorf silika matrisin kristalleşerek, kristobalit fazına dönüşümünü, 500°C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. Bu kadar düşük sıcaklıklarda silikanın kristalleşmesinin sağlanabilmesi için iki gereklilik vardır. Bunlardan birincisi, başlangıç gümüş miktarı, ısıtma işlem sonrası kristalleşmiş gümüş toprakları oluşturabilecek miktarda olmalıdır. İkincisi ise

H₂O/TEOS molar oranının yüksek olmasıdır. Silikanın kristalleşmesi, gümüş topaklarının, amorf yapı içerisinde iyonik titreşimler yaratması sonucu, silikanın kristalleşmesi için gerekli enerjiyi düşürmesinden dolayı daha erken sıcaklıklarda gerçekleştiği düşünülmektedir (Garnica ve ark., 2001).

Gümüş kolloidleri içeren silika kaplamaların sentezlenmesi esnasında, gümüş kolloidlerinin oluşumunun, cam altlığın yüzey özellikleri ile yakından ilişkiye sahip olduğu bulunmuştur. Örneğin; tin içeren cam altlık yüzeyinin, gümüş parçacık oluşumunu desteklediği bulunmuştur. Tin Sn²⁺ değerliğinde yapıda bulunmaktadır ve okitlenerek Sn⁴⁺ değerliğine geçmesi sonucu gümüş iyonunu indirgeyerek metalik forma ulaşmaktadır (Suyal ve ark., 2004).

2.2.2 Gümüş aşılınmış antibakteriyel tozların sol-jel metodu kullanılarak sentezlenmesi

Sol hazırlanma aşaması, kaplama ile aynı olmasına rağmen, tek fark yaşlandırma süreleri ve bunun sonucunda elde edilen viskozite değeridir. Başlangıç solüsyonunun hazırlanması aşamasında, TEOS, distile su, etanol ve katalizör (asit, baz veya hem asit hem de baz katalizör) olarak ise gümüş nitrat (AgNO₃) veya amonyum hidroksit (NH₄OH) kullanılmaktadır. Başlangıç kimyasalları istenilen molar oranlarında seçildikten sonra ilk olarak gümüş nitrat distile suda çözündürülüp katalizör ilavesi yapılmıştır. Diğer tarafta ise etanol ve TEOS karıştırılarak, ikinci bir çözelti oluşturulmuştur. Hazırlanan bu iki solüsyon birbirine eklenecek karıştırıldıktan sonra, manyetik titreştirici altında belirli bir süre daha solün homojenizasyonunu sağlamak için karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan sol polysteren bir kaba dökülerek, jelleşmesi için yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma sürecinin ortam sıcaklığına ve zamana bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Eğer, solüsyon 100 °C’ de etüvde ısıtılıp maruz bırakılırsa, jelleşmenin çok kısa bir sürede gerçekleştiği bulunmuştur (Garnica ve ark., 2001).

Gümüş aşılınmış antibakteriyel tozların sahip olması gereken en önemli özellik, kaplamalarda olduğu gibi, renksiz ve uzun süre gümüş iyonu salabilecek kimyasal açıdan dayanıklı yapıların sağlanmasıdır. Ancak, daha önceden bahsedildiği gibi, AgNO₃ hem kaplama hem de toz formundaki malzemelerde sarımsak bir rengin oluşumuna neden olmaktadır. Bu sorunun giderilmesi için literatürde bir kaç öneri sunulmuştur. Kawashita ve arkadaşları, (Al(NO₃)₃).9H₂O bileşiğinin başlangıç solüsyonuna ilavesi ile, renksiz gümüş aşılınmış silika tozların üretimini sağlamışlardır. Al/Ag=0 molar oranına sahip jellerde, ısıtılıp işlem sıcaklığına bağlı olarak sarımsak bir renk oluşumu gözlemlenir iken, Al/Ag>1 molar oranına sahip jellerin, ısıtılıp işlem sıcaklığından bağımsız olarak transparan olarak kaldıkları bulunmuştur. Alüminyum ihtiva eden jellerde renksizliğin sağlanmasının, gümüşün kimyasal durumunu değiştirmesinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. AlO₄⁻ tetrahedrasına ayrılan alüminyum nitrat bileşiği, gümüş parçacıkları ile kompleksler oluşturarak, gümüşün iyonik halde kalmasını sağlamaktadır. Metalik forma geçemeyen gümüş parçacıkları, tozların renksiz ve transparan halde kalmasına neden olmaktadır (Kawashita ve ark., 2003). Bu çalışmaya paralel olarak, alüminyum nitrat bileşiğinin ilavesi ile gümüş nanoparçacıkların kimyasal dayanımında artış sağlanmıştır. Kawashita ve arkadaşları Al/Ag = 0 molar orana sahip tozlarda, yapıda bulunan gümüşün hızla suya salındığını ve sonuç olarak antibakteriyel performansın düştüğünü, buna karşılık, Al/Ag>1 molar orana sahip tozlarda gümüş iyonunun kontrollü olarak yavaş bir hızla suya salındığını ve sonuç olarak çok iyi antibakteriyel özellik gösterdiklerini bulmuşlardır.

Renteria ve arkadaşları, sol hazırlaması esnasında etanolün template olarak kullanılmasının, gümüş parçacık oluşum mekanizmasını negatif yönde etkilediğini bulmuşlardır. Etanolün template olarak kullanılması ile, gümüş nitratin ayrışması sonucu elde edilen iyonik gümüşün metalik forma geçmesi için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğu bulunmuştur (Renteria ve ark., 1999).

Toz formunda gümüş aşılınmış silika toz üretimi esnasında, karşılaşılan diğer önemli bir gözlem ise, jelden silika cama geçiş sıcaklığını etkileyen parametrelerin belirlenmesidir. Ortega ve arkadaşları jelden silika yapıya geçiş için iki önemli parametre bulunduğunu belirtmiştir. Bunlardan birincisi, silikanın kristalleşmesi için, yapıda bulunan gümüş topraklarının boyutunun 75 nm ve üzerinde olmasıdır. İkinci gereklilik ise yapıda bulunan silikanın kristobalit fazına yakın bir düzende amorf yapıda olmasıdır. Ortega ve arkadaşları bu iki gerekliliği yerine getirerek, jelden silika yapıya geçiş sıcaklığını 500°C gibi düşük bir sıcaklığa çekmeyi başarmışlardır (Ortega ve ark., 2002).

Kaplamalarda olduğu gibi, kalsinasyon atmosferinin de elde edilen toz formundaki yapıya önemli etkide bulunduğu gözlemlenmiştir. De ve arkadaşları, kalsinasyon işleminin yapılması esnasında gümüş parçacıklarının yüzeyinde oksit tabakası oluştuğunu ve oluşan bu oksit tabakasının, gümüş toprakları ve dış ortam arasındaki ara yüzey enerjisi farkını değiştirmesinden dolayı, gümüş toprak parçacıklarının ayrılarak çözünmesine neden olduğunu bulmuşlardır. Arayüzey enerjisinin etkisi olarak, büyük gümüş topraklarının, küçük gümüş parçacıklarına ayrışmasının, kalsinasyon atmosferi ile yakından bağlantılı olduğu bulunmuştur. Gümüş aglomerlerinin küçük parçacıklara ayrılması olayı, oksitleyici ortamda görülmez iken, argon atmosferi altında yapılan ısı işlemlerde 750°C’de, 5%H₂-95%N₂ kompozisyona sahip atmosfer altında yapılan ısı işlemlerde daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlemlenmiştir (De ve ark., 1996).

Toz yapılarında, başlangıç solüsyonuna ilave edilen H₂O/TEOS molar oranının, Ag-SiO₂ oluşum mekanizmasını etkilediği bulunmuştur. Garnica ve arkadaşları, sol-jel reaksiyonuna düşük H₂O/TEOS molar oranı ile başlamanın, elde edilen silika ağ yapısının daha poroz bir yapıda oluşmasına neden olduğu bulunmuştur (Garnica ve ark., 2001). Daha poroz ve açık yapıda silika matrisin oluşması da gümüşün yapı içerisindeki difüzyonunu hızlandırarak, büyük gümüş topraklarının oluşmasına neden olmaktadır. Diğer yandan, yüksek H₂O/TEOS molar oranına sahip başlangıç solüsyonları daha düzenli ve yoğun silika yapının oluşmasını teşvik ettiğinden dolayı, gümüş atomlarının difüzyonunun engellenmesine neden olmaktadır. H₂O/TEOS molar oranının, silika yapısı üzerine etkisinin olmasının nedeni olarak literatürde çeşitli açıklamalar bulunmaktadır. Artan H₂O/TEOS molar oranı, hidroliz ve yoğunlaşma hızlarının pozitif yönde artmasına neden olur. Başlangıç solüsyonunun düşük su içeriğine sahip olması, uzun Si-O-Si zincirlerinin oluşmasına neden olurken, yüksek su içeriğine sahip olması, üç boyutta kapalı yapıya sahip network oluşumuna neden olmaktadır.

2.3 Proje başlanıcındaki öngörüler ve amaçlar

Bu projenin genel amacı, antibakteriyel kullanıma yönelik “gümüş aşılınmış silikat bazlı kaplamaların” sol-jel yöntemiyle sentezlenmesi ve başta düz cam üstü olmak üzere, farklı malzeme türündeki altlıklara uygulanabilirliğinin sağlanmasıdır. Ayrıca,

- bu fonksiyonel yüzeylerde bulunan gümüş ve silika matrisin kimyasal ve yapısal değişimlerin sağlanması ve bu değişimlere göre antibakteriyel duyarlılıktaki farklılığın belirlenmesi,
- oluşan yüzeylerin farklı aşındırıcı ortamlara karşı kimyasal dayanıklılıkları sistematik olarak belirlenmesini hedeflenmiştir.

Çalışmanın başlangıcında kaplama solüsyonunun optimizasyonunu sağlayacak sol-jel parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Üretim prosesleri belirlenen kaplamalar, ilk önce düz cam (soda-kireç-silika) üzerine daha sonraki aşamalarda ise, farklı altlıklara uygulama yapılması hedeflenmiştir. Kaplamanın malzeme özelliklerinin (metalik gümüş boyutu, silika matrisin mikroyapı ve fiziksel durumu, kaplama yüzeyinde bulunan gümüş miktarı, gümüşün kimyasal durumu), performans ilintili olarak adlandırılan, antibakteriyel performans ve kimyasal dayanıklılık üzerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Böylece, farklı aşındırıcı ortamlara karşı dayanıklı, antibakteriyel özellik gösteren kaplamaların üretim süreçlerinin optimizasyonunun sağlanacağı düşünülmüştür.

Antibakteriyel amaçlı kullanılan ince film formundaki kaplamaların uygun servis sağlaması için gereken bir takım minimum malzeme özellikleri vardır. Bu özellikler kaplamanın biyosit (gümüş) salma ve bakteri hücreleriyle fiziksel kontak mekanizmasını ve dolayısıyla fonksiyonel etkinliğini değiştirebilir, ya da normal ışıktaki optik geçiricilik gibi estetik özelliklerini etkileyebilir. Bu malzeme özellikleri proje başlangıcında “*performans-ilintili özellikler*” olarak öngörülmüş ve bu amaç doğrultusunda incelenen performans-ilintili özellikleri şunlardır:

- genel film kalitesi ve görünüş ve düzgünlük (homojenlik, kaplama ve cam substrat arasındaki etkileşim ve yapışma),
- kaplamaların fiziksel özellikleri (gözeneklilik) ve yüzey özellikleri (morfoloji, yüzey alanı, yüzey gerilimi, çatlak miktarı)
- aşılana gümüşün miktarı, silika matrisin kristalleşme davranışı
- aşılana gümüşün kimyasal durumu, (metalik, oksit, kompleks bileşik) parçacık şekli, büyüklüğü, silikat matrisinde dağılımı,
- kaplamanın değişik kimyasal ortamlara karşı dayanıklılığının ve antibakteriyel performansın belirlenmesi

Genel olarak, çalışmanın başlangıcındaki amaç kimyasal olarak aktif hale getirilmesi ve yüzey fonksiyonu kazandırılması kolay olan genel kompozisyonlu (soda-kireç-silis) düz cam yüzeylerin antibakteriyel özellik kazandırmak üzere kaplanmasıdır. Öncelikli olarak sol-jel tekniğiyle gümüş aşılana kaplamama üretim süreçleri tespit edilmesi planlanmıştır. Daha sonraki aşamada ise, bu kaplamaların kullanım sırasında tabii kalabilecekleri kimyasal ve çevresel koşullarda aşınmalarına ve fonksiyonel özelliklerin kaybolmasına yol açan bozunum mekanizmalarının belirlenmesi ve bu ortamlara karşı dayanıklılıklarını arttıracak malzeme üretim parametrelerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

2.4 Projenin özgün değeri

Çevremizde birçok zararlı mikrobiyolojik organizma bulunmaktadır. İnsanların sağlıklarını düzeltmek amaçlı olan hastaneler bile bu tip bakterilerin rahatlıkla çoğaldığı dolayısıyla her insanın hastalık kapabileceği ortam teşkil etmektedirler. Çok basit mekanizmalarla beslenip

çoğalan bu organizmaların tamamıyla ortadan kaldırılması doğal olarak mümkün değildir. Ama bu mikroorganizmaların toplumsal sağlığa ve çevreye zararının minimumda tutulması mümkün olabilmektedir. Geliştirilen bu proje ile, çeşitli bakteriyel mikroorganizmalara (gram pozitif veya gram negatif) etkide bulunabilecek, onların çoğalmasını engelleyecek, antibakteriyel malzemelerin, toz ve kaplama formunda üretim süreçlerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

Proje süresince geliştirilen malzemelerin toplum sağlığı açısından ne derece önemli olduğunu ve gerekliliğini gösteren olaylar ülkemizde aralıklarla yaşanmaktadır. Proje teklifinin hazırlandığı 2005 yılı Haziran ayı sonunda Trakya Üniversitesi Edirne Tıp Fakültesi Yeni Doğan servisinde beş gün içinde hayatını kaybeden sekiz bebegın ölümü bakterilerin neden olduğu enfeksiyonlardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Hastane ortamında genel yüzeylerde rahatlıkla barınabilen ve antibiyotiklerde dirençli olan bu bakteri normal sağlıklı insanlarda olumsuz etkisi olmamasına rağmen yoğun bakım gerektiren hastalarda ve yeni doğmuş ve prematüre bebeklerde ölümlere yol açabilmektedir. Onu takiben 2008 yılı içerisinde Kayseri ve Ankara’da gerçekleşen bebek ölümleri, ülkemizde etkili süre antibakteriyel özellik gösterebilecek ve bu özelliği sürekli taşıyabilecek, insan hücreleriyle biyo-uyumlu bir biyosit taşıyan malzemelerin geliştirilmesinin bireysel ve toplumsal sağlığın korunması yönünden ne tür katkılarının olabileceğinin bazı örnekleridir.

Mikroorganizmaların yüzeylere yapışmasının istenmediği “antibakteriyel” uygulamalara karşılık birçok biyoteknolojik, gıda, çevre, sensör ve detektör gibi teknik ve endüstriyel amaçlı uygulamalar ya da işlemler bakteri ve diğer bazı mikroorganizmaların ve biyolojik moleküllerin yüzeylere uyumlu bir şekilde ilişki kurmasına, sabitlenmesine ya da kimyasal veya fiziksel olarak yüzeylere çekilmesine dayanmaktadır. Dolayısıyla bu tip sistemleri geliştirmek isteyecek bilimsel araştırmacılar şüphesiz, bu projeden çıkan sonuçlarla ilgilenecek ve amaçlarının tersine çalışabilecek mekanizma, sistem ve oluşumların özellikleri üstüne oluşacak bilgilerden dolayı olarak faydalanacaklardır. Özetle, geliştirilen projenin teknolojik ve bilimsel anlamda şu özgün yönleri mevcuttur.

- i. Bunlardan birincisi ülkemizde henüz uygulaması olmayan cam yüzeylerde uygulanabilecek antibakteriyel özellikli kaplamaların laboratuvar boyutunda üretilmiş olmasıdır. Mevcut antibakteriyel kaplamalar çoğunlukla plastik ve polimerlerin yüzeylere uygulanmaktadır ve kimi durumdada sadece toz formda üretilmektedir. Bu kapsamda, altlık ve kaplamanın bağlanması, kaplamanın homojenliği ve yapışması, kaplama solüsyonunun optimizasyonu, mikroyapının, gümüş kimyasal durumu ve parçacık boyutu vb. özellikler belirlendikten sonra, yüksek ve uzun süre antibakteriyel özelliğın sağlanması yönünde bir takım saptamalar ortay konulmuştur.
- ii. Projedeki ikinci özgün yön antibakteriyel kaplamaların ömrü ile ilgili olup, çalışma uzun ömürlü ve farklı aşındırıcı ortamlara karşı dayanıklı kaplamaların üretimini mümkün kılacak yöntemlerin belirlenmesi yönünde bulguları içermektedir. Oluşturulan bazı kaplamalarda normal kullanım koşulları altında, karşılaşamayacakları yüksek agresif ortamlara maruz bırakılmalarından sonra bile, antibakteriyel özelliğın hala göreceli olarak korunurluluğu sağlanmıştır.

2.5 Proje raporunun yapısı

Bu projede yapılan çalışmalar takip eden ve farklı iş paketlerinden oluşan *üç ana* bölümde (Bölüm 3, 4, 5) sunulmuştur. Her bölüm kendi içinde özet ve genel bilgilendirme, gereç ve yöntemler, bilimsel bulgular ve tartışma/sonuç bölümlerinden oluşmaktadır. Her bölüm iş paketinde gerçekleştirilen çalışmayla ilgili önerileride kapsamaktadır.

BÖLÜM 3

Gümüş aşılanmış antibakteriyel tozların sol-jel metodu ile sentezi ve mikroyapı/performans belirleme çalışmaları

3.1 Özet ve genel bilgilendirme

Gümüş aşılanmış antibakteriyel tozların üretimi projenin ilk kısmını oluşturmaktadır. Deneysel çalışmalara antibakteriyel kaplama yerine toz üretimi ile başlanmasının nedeni, toz malzemelerin yapısal analizler için kaplamalarla karşılaştırıldığında malzeme mikroyapısına yönelik analitik karakterizasyon tekniklerinde kullanıma daha yatkın olmalarından dolayıdır. Toz formunda gümüş aşılanmış malzemeler sol-jel metodu kullanılarak üretilmiştir. Bu bölümde yapılan çalışmalardan gümüş aşılanmış antibakteriyel silika tozların sentezlenmesi ile ilgili kısım, “*Preparation and microstructure of sol-gel derived silver-doped silica*” (Akköprü ve Durucan, 2007) başlığıyla (*bkz Ek 1*) Journal of Sol-Gel Science and Technology dergisinde yayınlamıştır.

3.1.1 Gümüş aşılanmış antibakteriyel silika tozların sentezlenmesi

Projenin bu kısmında, gümüş aşılanmış antibakteriyel malzemelerin toz formunda üretimini gerçekleştirmek ve projenin ilerleyen bölümlerinde yapılan kaplamalar için kimyasal formülasyonların optimizasyonu sağlayıp, proses detaylarını belirlemektir. Tozlar hakkında elde edilmiş olan mikroyapı bilgisi, hem üretim süreçlerinin genel olarak tanımlanması hem de kaplama uygulamalarına geçişte ve kaplama özelliklerinin tanımlanmasında anlamlı bir temel oluşturmuştur. Bu bölümde oluşturulan malzemeler, daha sonraki bölümlerde üretim detayları açıklanan kaplama formunda elde edilecek numunelere eş ya da benzer formülasyondaki toz formunda elde edilmiş malzemelerdir. Bu bölüm dahilinde, silika esaslı malzemeye antibakteriyel özellik katan metalik gümüş biyositin matris içindeki kimyasal durumu, boyutu ve dağılımını tespitine yönelik deneysel çalışmalar yer almaktadır.

Gümüş aşılanmış silika bazlı toz formunda malzemeler sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve daha sonra oluşturulan toz formundaki malzemelerin yapısal ve performans özellikleri, farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu dönemde sentezlenen gümüş aşılanmış silika tozlar, iki farklı metodla;

i. asit katalizme,

ii. iki basamaklı asit/baz katalizme

yollarıyla farklı $[AgNO_3]/[TEOS]$ karışım oranlarında üretilmiştir.

3.1.2 Biyomedikal uygulamalara yönelik gümüş aşılansmış hidroksiapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların sentezlenmesi

Gümüş içeren, HAp kompozit toz malzemelerin üretilmesinin amacı kemik dolgu malzemesi yada metalik implantlarda kaplama olarak kullanılabilen seramik HAp tozlarının biyouyumluluğunu arttırmak ve bu malzemelere antibakteriyel özellik kazandırabilmektir. Gümüş aşılansmış HAp kompozit tozların üretimi esnasında, “gümüş aşılansmış camı yapıdaki silika esaslı tozların” üretiminde kullanılan sol-jel çalışmaları ve hidroksiapatit (HAp) üretiminde kullanılan çöktürmeli toz sentezi parametreleri birleştirilerek biyo-fonksiyonel kompozit malzemelerin toz formunda üretimine yönelik bazı sentezleme çalışmaları yapılmıştır.

3.2 Deneysel gereç ve yöntemler

3.2.1 Gümüş aşılansmış antibakteriyel tozların sol-jel metodu ile sentezlenmesi

Değişik molar oranlara sahip gümüş aşılansmış silika malzemeler, toz formunda hazırlandı. Başlangıç solüsyonunun hazırlanması esnasında, tetra-etil-ortosilikat (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich), gümüş nitrat (AgNO_3 , Aldrich), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck) ve damıtılmış (DI) su kullanılmıştır. Toz formundaki numunelerin hazırlanması esnasında, iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntem de, sadece asit katalizör (HNO_3) kullanılmıştır ve asitle katalizlenmiş metod olarak adlandırılmıştır. İkinci yöntem de ise iki aşamalı olarak, hem asit hem de baz katalizör kullanılmıştır ve "asit-baz katalizlenmiş metod olarak isimlendirilmiştir.

Asit-katalizleme metoduyla ile üretilen solüsyonların hazırlanması: İki farklı gümüş katkı miktarında; $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}]=0.015$ ve $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}]=0.060$ konsantrasyon değerlerine sahip sol-jel karışımları hazırlanmıştır. Sol-jel karışımlarının molar oranları ve diğer proses detayları ayrıntılı olarak Tablo 3.1’ de gösterilmiştir. İlk olarak ihtiyaç olan miktarda AgNO_3 damıtılmış su içerisinde çözülmüştür. Bu işlemden sonra 0.1M HNO_3 ve etanolun yarısı çözeltiye eklenmiştir. Bu karışım oda sıcaklığında 20 dakika boyunca A çözeltisini hazırlamak için karıştırılmış, diğer beherde ise TEOS ve etanolun kalan kısmı B çözeltisini hazırlamak için 20 dakika karıştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra A çözeltisi B çözeltisine karışma esnasında yavaşça ilave edildi ve 100 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. En son aşama olarak ise, polstyrene test tüplerine dökülerek, parafilm ile kapatılarak jelleşmeye bırakılmıştır. 4-5 gün sonra hazırlanan solün jelleştiği gözlemlenmiştir.

Tablo 3. 1 Değişik yöntemlerle, a) asit katizleme ve b) asit-baz katalizleme metodu, üretilen gümüş aşılansmış silika bazlı solüsyonların formülasyonları ve yaklaşık jelleşme zamanları.

Acid/base Catalysis	$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}]=0.0037$	$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}]=0.015$
Formulation (Molar ratio)	TEOS : AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3 : NH_4OH 1 : 0.0037 : 3.8 : 2 : 0.03 : 0.02	TEOS : AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3 : H_4OH 1 : 0.015 : 3.8 : 2 : 0.03 : 0.02
Gelation time	40 min.	40 min.

Acid Catalysis	$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}]=0.015$	$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}]=0.060$
Formulation (Molar ratio)	TEOS : AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3 1 : 0.015 : 2 : 8 : 0.015	TEOS : AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3 1 : 0.060 : 2 : 8 : 0.015
Gelation time	4-5 days	4-5 days

Asit-baz katalizleme metodu ile üretilen solüsyonların hazırlanması: Düşük miktar ve orta miktarda gümüş ihtiva eden $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$ ve orta $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip konsantrasyonlarda sol-jel karışımları hazırlandı. Daha yüksek molar orana sahip solüsyonlar, homojen olmayan sol karışımları ve gümüş çökelmeleri oluşumuna neden olduğundan dolayı hazırlanamamıştır. İlk aşama olarak, yeterli miktarda $AgNO_3$ ve damıtılmış su solüsyon-I'yi elde etmek için 20 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Diğer bir beherin içinde, TEOS-etanol çözeltisi, solüsyon-II'yi oluşturmak için 20 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra, 0.1 M HNO_3 solüsyonu, TEOS-etanol karışımına 100 μ l'lik hacimler şeklinde eklenerek karışımın pH değeri 1'e indirildi. pH değeri 1'e indirilen karışım 10 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra, 0.75 M NH_4OH solüsyonu ilavesi ile, pH değeri 5-5.5 aralığına çıkartılmıştır. Solüsyon-II'nin solüsyon-I'e ilavesi esnasındaki pH değerinin kritik olduğu bulunmuştur. Bu esnada solüsyon-II'nin pH değerinin 2'den küçük veya 4' ten büyük olması durumu, gümüş parçacıklarının siyah tortular şeklinde çökmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. Solüsyon-I ile karıştırılma esnasında, homojen karışım elde etmek için, solüsyon II için en ideal pH değerinin 2.7-2.8 aralığında olduğu bulunmuştur. Bu koşullarda hazırlanan karışımların, koyu siyah çökeltileri bulundurmadığı gözlemlenmiştir. En son aşama olarak, hazırlanan sol-jel karışımları, polystyrene test tüplerine dökülmüşlerdir ve parafilm ile kapatılmışlardır. 1 gün sonra solüsyonun tamamen jelleştiği, 3-4 gün sonra ise syneresis oluşumu gözlemlenmiştir.

3.2.2 Hazırlanan jellerin yaşlandırılması ve ısı işlem uygulamaları

Hem asit hem de asit-baz katalizleme yöntemi ile üretilen jeller, 7 gün boyunca, polystyrene tüplerde kapalı bir şekilde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Daha sonra ise, polystyrene tüpler açılıp, jeller 1 hafta boyunca açık havada kurutma işlemine maruz bırakılmışlardır. Sonuçta elde edilen, tek parça halinde bulunan jeller, öğütülerek toz formuna getirilmişler ve 70 °C'de, 3 gün boyunca, ikinci bir kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır. Kurutma işleminden sonra, toz numunelere 200 °C, 400 °C, 600 °C ve 800 °C' de 2 saatlik bir ısı işlem uygulanmıştır.

3.2.3 Biyomedikal uygulamalara yönelik gümüş aşılansız hidroksipapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların sol-jel metodu ile üretilmesi

Başlangıç solüsyonunun hazırlanması esnasında, gümüş nitrat ($AgNO_3$, Aldrich), kalsiyumnitrat hidroksit ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Merck), diamonyumhidrojenfosfat ($(NH_4)_2HPO_4$, Merck), amonyum hidroksit (NH_4OH , Aldrich) ve damıtılmış (DI) su kullanılmıştır. Toz formundaki numunelerin hazırlanması esnasında, iki farklı başlangıç solüsyonu hazırlanmıştır. İlk başlangıç solüsyonu $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $AgNO_3$ ve DI su ihtiva etmektedir. İkinci başlangıç solüsyonu ise $(NH_4)_2HPO_4$ ve deiyonize sudan oluşmaktadır. Tüm konsantrasyonlar molar oran cinsinden Tablo 3.2 de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 HAp-gümüş kompozit malzeme üretiminde kullanılan gümüş aşılansız solların formülasyonları

HAp-Ag Sol Formülasyonları	$[AgNO_3]/[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]=1.18$
Formülasyon	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O:(NH_4)_2HPO_4:AgNO_3:H_2O:NH_4OH$
Molar Oranı	1:0.6:1.18:333:65
Toplam Karıştırma Süresi	15 saat

3.2.3.1 HAp-gümüş antibakteriyel solüsyonun hazırlanması

İlk solüsyonun hazırlanması esnasında, öncelikle 0.5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hazırlandı. Bu amaç doğrultusunda yeterli miktarda $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 50 ml distile suyun içinde çözdürüldü ve 5.40 pH değeri elde edildi. Diğer bir beherin içinde 5 gr AgNO_3 50ml distile suyun içinde çözdürüldükten sonra 0.5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solüsyona ilave edilip 20 dakikalık bir karıştırma işlemine tabi tutulmuştur ve pH=3.65 değerine ulaşılmıştır. İkinci başlangıç solüsyonun hazırlanması esnasında ise, ilk olarak 0.3 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solüsyonu hazırlandı. Bunun için yeterli miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 50 ml distile suyun içinde çözdürüldü ve 20 dakikalık karıştırma işlemi sonunda pH=8.25 değerine ulaşıldı. Daha sonraki aşamada ise elde edilen her iki başlangıç solüsyonunun pH değerlerini pH=11-12 aralığına ulaştırmak için kademeli olarak 15 M NH_4OH solüsyonu ilave edilmiştir. İlk başlangıç solüsyonunda $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$ pH değerindeki artışı sağlamak için 12 adımda 1000'er µltlik 15 M NH_4OH ilavesi yapılmıştır. İkinci başlangıç solüsyonundaki (0.3 M'lık $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) pH artışını sağlamak için ise 3000 µlt'lik 15 M NH_4OH ilavesi yapılmıştır ve 17 step sonunda solüsyonun pH değeri 11.07 ulaşmıştır. 0.3 M'lık $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solüsyonu pH=11.07 değerine ulaştıktan sonra opak beyaz renge dönmüştür. İstenilen pH aralıklarına getirilen başlangıç solüsyonları birbirleri ile karıştırılmıştır. Bu işlem esnasında $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$ karışımı $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solüsyona dropwise şekilde eklendi ve iki saat süresince 5-6 stirring hızında karıştırıldı. Daha sonra karıştırma işlemi 90 °C'de bir saat boyunca ve takibinde oda sıcaklığında yaklaşık 10 saat devam ettirilmiştir. Elde edilen karışım son aşama olarak 2.5 µm'lik pore açıklığına sahip filtreden vakum yardımı ile geçirildikten sonra 80 °C'de 2 saat süresince kurutmak amaçlı ısıtma işlemine maruz bırakılmıştır. Daha sonra elde edilen toz numunenin bir kısmı 800 °C'de 2 saat süresince ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.4 Gümüş aşılantı silika esaslı tozların yapısal analizleri

İki farklı üretim süreci kullanılarak sentezlenen gümüş aşılantı silika tozların yapısal karakterizasyonu XRD, UV-vis ve BET metodları ile gerçekleştirilmiştir. Böylece, biyosit özelliği bilinen gümüşün tane boyutu, dağılımı, kimyasal durumu ve silika matrisin kristalleşme davranışı hakkında bilgi edinilmiştir. Ek olarak elde edilen tozların final performans özelliklerini belirlemek için, antibakteriyel ve kimyasal dayanıklılık testleri uygulanmıştır.

3.2.4.1 Gümüş aşılantı silika esaslı tozların kimyasal dayanıklılık testleri

Üretim aşamasında daha hızlı jelleşen ve elde edilmesi nispeten daha az zahmetli olan bazı gümüş aşılantı silika tozların kimyasal dayanıklılığını tespit etmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}]=0.015$ molar oranına sahip asit-baz katalizleme yoluyla üretilen toz formundaki malzemeler değişik pH'lardaki (pH=3, pH=7, pH=10) solüsyonlara maruz bırakılarak zamana bağlı olarak bu sistemlerden gümüş salınım miktarları çözelti kimyası takibiyle ICP-MS analizleriyle belirlenmiştir. Asidik pH çözelti hazırlamak için HCl (37% Merck) ve bazik pH çözelti hazırlamak için ise NH_4OH (15 M, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.2.4.2 Gümüş aşılantı silika esaslı tozların antibakteriyel aktivite testleri

Asit ve asit-baz katalizleme metoda kullanılarak üretilen $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}]=0.015$ molar oranına sahip tozlardan seçilen bazı numunelerin antibakteriyel performanslarının tespiti gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerden 200 °C ve 800 °C'de ısıtma işlemine tabi tutulmuş

tozlar antibakteriyel performans testinde kullanılmışlardır. Öncelikle antibakteriyel performans testine uygun geometrik şekilleri elde etmek üzere bu tozlar hidrolik pres yardımı ile 5 kPa’da 20 saniye boyunca basınca tabi tutularak, 3 mm kalınlığa ve 8 mm çapa sahip peletler haline getirilmiştir. Pelet haline getirilen, değişik yöntemlerle üretilen tozların, antibakteriyel özellikleri *E-coli* bakterili agar ortamında (effective radius gözlemlenerek) nicel olarak tespit edilmiştir. Bu ortam peletlerin bakteri ekilmiş agar plakalara yerleştirilmesi ve 24 saat boyunca tutulmasıyla elde edilmiştir. Bakteri sayısındaki azalma görsel olarak belirlenmiştir. Antibakteriyel performans testleri boyunca, gümüş aşılammış pelet haline getirilmiş silika tozlar kontrol amaçlı olarak gümüş aşılammış silika tozlarla aynı test koşullarına tabi tutulmuştur.

3.3 Bilimsel bulgular

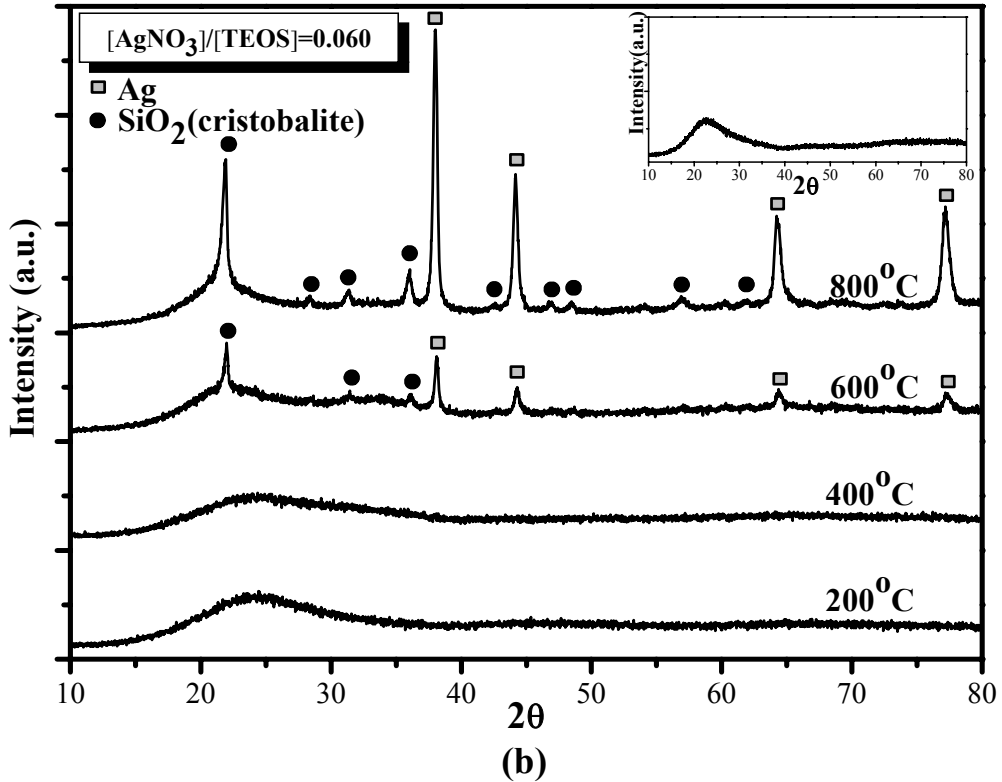
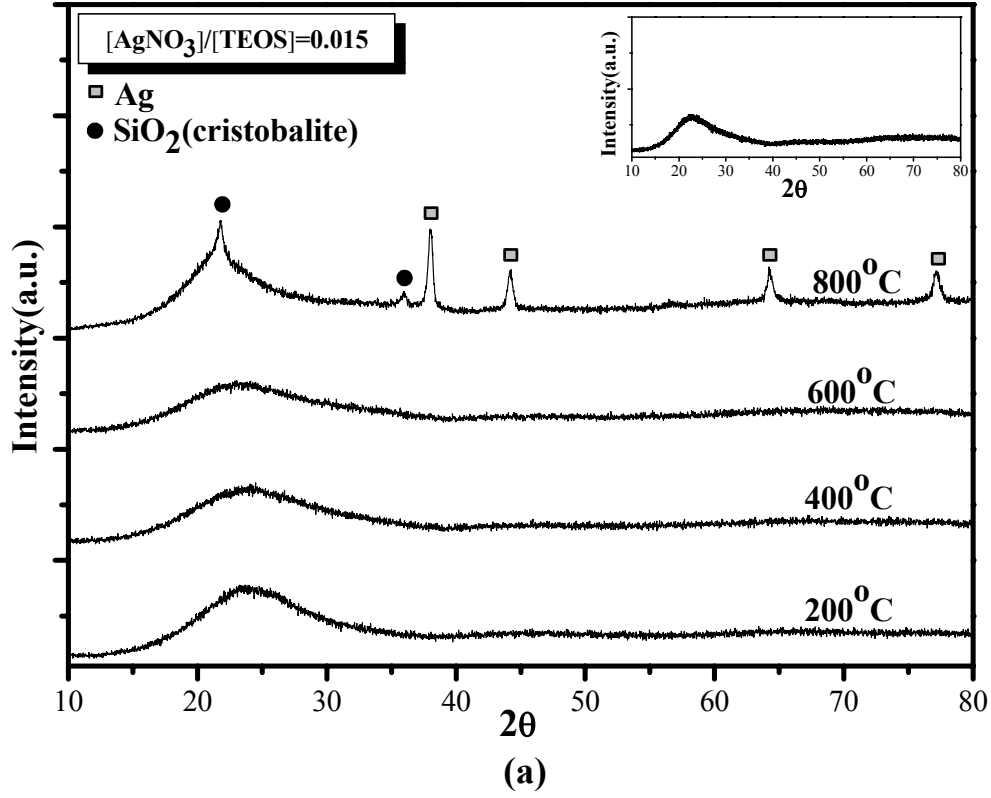
3.3.1 Gümüş aşılammış silika tozların mikroyapısal ve fiziksel özellikleri

3.3.1.1 Asit katalizleme yoluyla oluşturulmuş gümüş aşılammış silika jellerin XRD analiz sonuçları

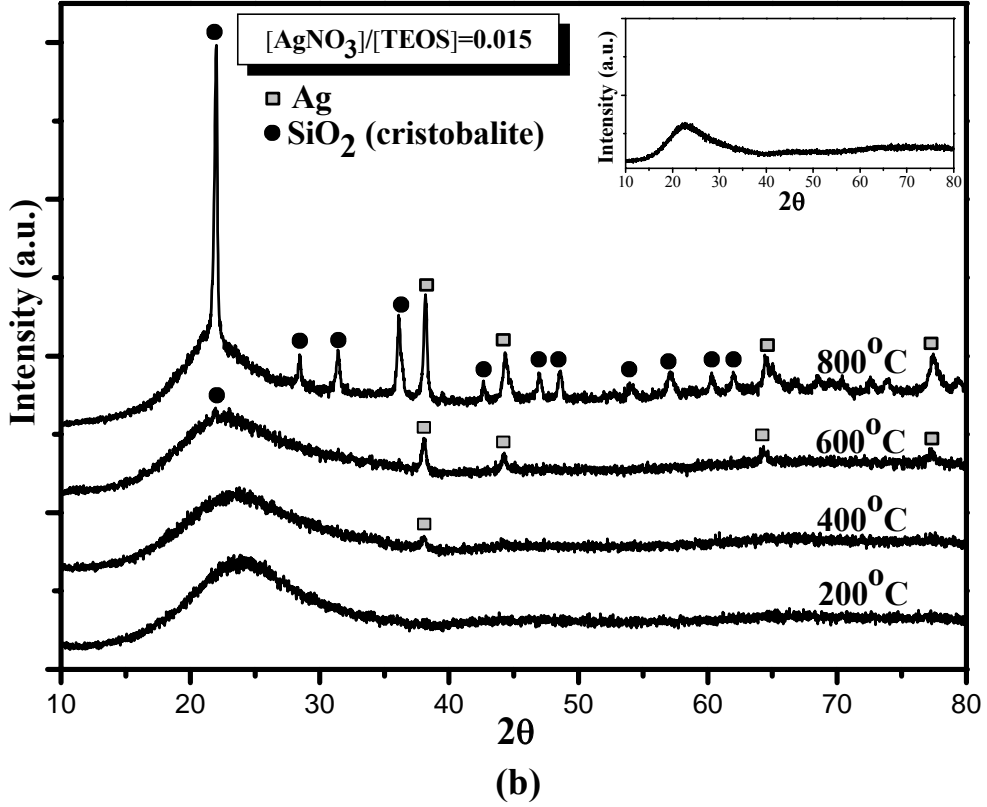
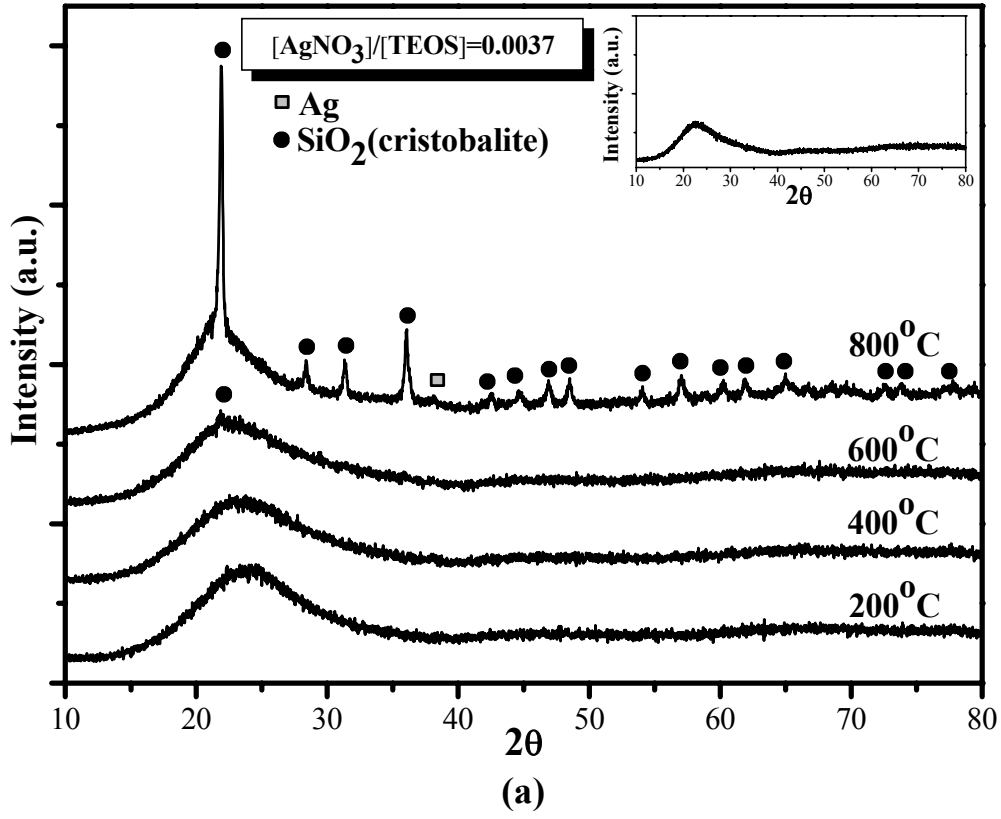
Şekil 3.1 asit katalizleme yoluyla oluşturulmuş farklı iki kompozisyondaki 200 °C, 400 °C, 600 °C ve 800 °C’de ısıl işlem görmüş numunelerin ve 600 °C’de ısıl işlem görmüş gümüş ihtiva etmeyen benzer şekilde sol-jel metoduyla elde edilmiş saf silika tozunun XRD analiz sonuçlarını karşılaştırmalı olarak göstermektedir. $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ ve $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ olmak üzere farklı miktarda gümüş ihtiva eden numunelerin analiz sonuçları sırasıyla Şekil 3.1a ve Şekil 3.1b ’de gösterilmiştir. 200 °C, 400 °C ve 600 °C’de kalsine edilmiş ve az miktarda gümüş ihtiva eden sol-jel ürünlerde (yani $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$) amorf silika yapısını gösteren saçınım dışında herhangi başka bir kristal yapı bulgusuna rastlanmamaktadır. 800 °C’deki ısıl işlem XRD analizinde görüldüğü gibi amorf silikanın kristalleşmesine neden olmaktadır. Bu sıcaklıkta ayrıca metalik gümüşe ait saçınımlarda görülmektedir. Yüksek miktarda gümüş ihtiva eden sol-jel formülasyonlarında (yani $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$) gümüşe ait saçınımlar hem 600 °C hem de 800 °C’de gerçekleştirilen ısıl işlemlerden sonra görülmektedir ve 800 °C kalsine edilmiş numunelerdeki gümüş saçınım şiddeti 600 °C’de kalsine edilmiş numunelere göre daha yüksektir. Bu iki formülasyon arasındaki diğer bir fark silika matrisin kristalleşmesindedir, silikanın kristalleşmesi gümüş miktarının artmasıyla daha çok gerçekleşmektedir; kristalleşme $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ olan numunelerde 600 °C’de başlarken $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ formülasyonunda 800 °C’de ancak görülmektedir. Bu silika matrislerindeki oluşan gümüş parçacık boyutları Tablo 3.3 ’de gösterilmektedir. 800 °C’de ısıl işlem görmüş $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ formülasyonunda ortalama gümüş parçacık boyutu 24 nm iken at 600 °C ve 800 °C’de kalsine edilmiş daha fazla miktarda gümüş içeren $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ numuneler ortalama parçacık boyutu 28 nm ve 30 nm olarak tespit edilmiştir.

3.3.1.2 Asit-baz katalizleme yoluyla oluşturulmuş gümüş aşılammış silika jellerin XRD analiz sonuçları

Şekil 3.2 asit-baz katalizleme yoluyla oluşturulmuş farklı iki kompozisyondaki 200 °C, 400 °C, 600 °C ve 800 °C’de ısıl işlem görmüş numunelerin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. Yine 600 °C’de ısıl işlem görmüş ama gümüş ihtiva etmeyen benzer şekilde sol-jel metoduyla elde edilmiş saf silika tozunun XRD analiz sonucu karşılaştırma amaçlı



Şekil 3.1 Asit katilzleme yöntemi ile hazırlanan, iki farklı konsantrasyona sahip, gümüş aşılannmış silika jellerinin X-ray difraksiyon sonuçları **a)** [AgNO₃]/[TEOS]=0.015, **b)** [AgNO₃]/[TEOS]=0.060 molar orana sahip, farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca ısıtılmış jeller. Sağ üst köşedeki büyütölmüş kısım, gümüş içermeyen, 600 °C' de ısıtılmış silika jelinin X-ray difraksiyon grafiğini göstermektedir



Şekil 3.2 Asit-baz katilzleme yöntemi ile hazırlanan, iki farklı konsantrasyona sahip, gümüş aşılantılmış silika jellerinin X-ray difraksiyon sonuçları **a)** $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$, **b)** $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip, farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca ısıtılmış jeller. Sağ üst köşedeki büyütülmüş kısım, gümüş içermeyen, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmış silika jelinin X-ray difraksiyon grafiğini göstermektedir.

olarak bu şekilde sunulmaktadır. Şekil 3.2a $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$ kompozisyonun ve Şekil 3.2b $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ formülasyonun ait sonuçları içermektedir. $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$ formülasyonu için amorf silikaya ait geniş saçınım $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan ısı işlem görmüş tüm numunelerde bulunmakta ve silikanın kristalleşmesi yaklaşık olarak yine bu sıcaklıkta gerçekleşmektedir. $800\text{ }^\circ\text{C}$ deki ısı işlem sonrasında ise gümüşe ait (111) saçınım ile beraber kristalleşmiş silikaya (kristobalite) ait saçınımda gözlemlenmektedir. $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ kompozisyonlu jellerde ise amorf silikaya ait saçınım sadece $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısı işlem görmüş numunelerde görülmekte $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki ısı işlem sıcaklıklarında aynı miktarda gümüş içeren asit katalizleme yoluyla oluşturulmuş jellerde farklı olarak gümüşe ait saçınımda gözlenmemektedir. $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sadece gümüşe ait $2\theta\approx 38^\circ$ 'daki (111) saçınım bulunurken artan ısı işlem sıcaklığıyla gümüşe ait diğer saçınımlarda görülmekte ve şiddetlerinde artan sıcaklıkla birlikte bir artış gözlemlenmektedir. Amorf silikanın kristalleşmesi $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıklarda olmaktadır. Bu silika matrislerindeki oluşan gümüş parçacık boyutları yine Tablo 3.3'de gösterilmektedir.

Tablo 3. 3 *Değişik kalsinasyon sıcaklıklarında 2 saat boyunca ısı işlem görmüş silika jeller içinde bulunan gümüş parçacıklarının ortalama boyutları.*

Sol-jel Formülasyonu (Kalsinasyon sıcaklığı)	Parçacık boyutu (nm)
<i>Asit-katalizleme metodu ile üretilen jeller</i>	
$AgNO_3/TEOS=0.015$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$)	24 ± 2
$AgNO_3/TEOS=0.060$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$)	28 ± 2
$AgNO_3/TEOS=0.060$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$)	30 ± 2
<i>Asit/baz-katalizleme metodu ile üretilen jeller</i>	
$AgNO_3/TEOS=0.0037$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$)	n.a.
$AgNO_3/TEOS=0.015$ ($400\text{ }^\circ\text{C}$)	19 ± 2
$AgNO_3/TEOS=0.015$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$)	30 ± 2
$AgNO_3/TEOS=0.015$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$)	32 ± 2

Düşük miktarda gümüş içeren formülasyonlarda (yani $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$) zayıf saçınım dolayısıyla gümüş parçacık boyutu tespit edilemezken daha yüksek gümüş ihtiva eden formülasyonda (yani ($[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$) ortalama gümüş parçacık boyutu sırasıyla $400\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki ısı işlemler sonucunda $19\pm 2\text{ nm}$, $30\pm 2\text{ nm}$ ve $32\pm 2\text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. Artan kalsinasyon sıcaklığı gümüş parçacık boyutunda artışı da beraberinde getirmektedir. Her iki sentezleme metodunda $200^\circ\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki ısı işlemlerde jel formülasyonunda bulunan gümüş nitrat ($AgNO_3$) yaklaşık $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozularak azot gazı ve gümüş iyonlarını reduklenmesi sonucunda metalik gümüş oluşmasına neden olması beklenirken XRD analiz sonuçları iki metotla üretilen jellerde metalik gümüşün oluşması için farklı sıcaklık gerekliliğini ortaya koymuştur. Şöyle ki; asit katalizleme yoluyla üretilmiş ve $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ formülasyonlu jel için gümüş oluşumu $800\text{ }^\circ\text{C}$ gerçekleşirken, daha yüksek gümüş ihtiva eden yani $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ formülasyonunda gümüş oluşumu $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon sonucunda gerçekleşmektedir. Her iki konsantrasyondada $400\text{ }^\circ\text{C}$ altında gümüş oluşumu görülmemektedir. Asit-baz yoluyla üretilmiş jelde ($[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$) sadece $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gümüş oluşurken $400\text{ }^\circ\text{C}$ ya da $600\text{ }^\circ\text{C}$ gümüş oluşmamıştır. Fakat daha sonra, optik özellikler kısmında açıklanacağı gibi,

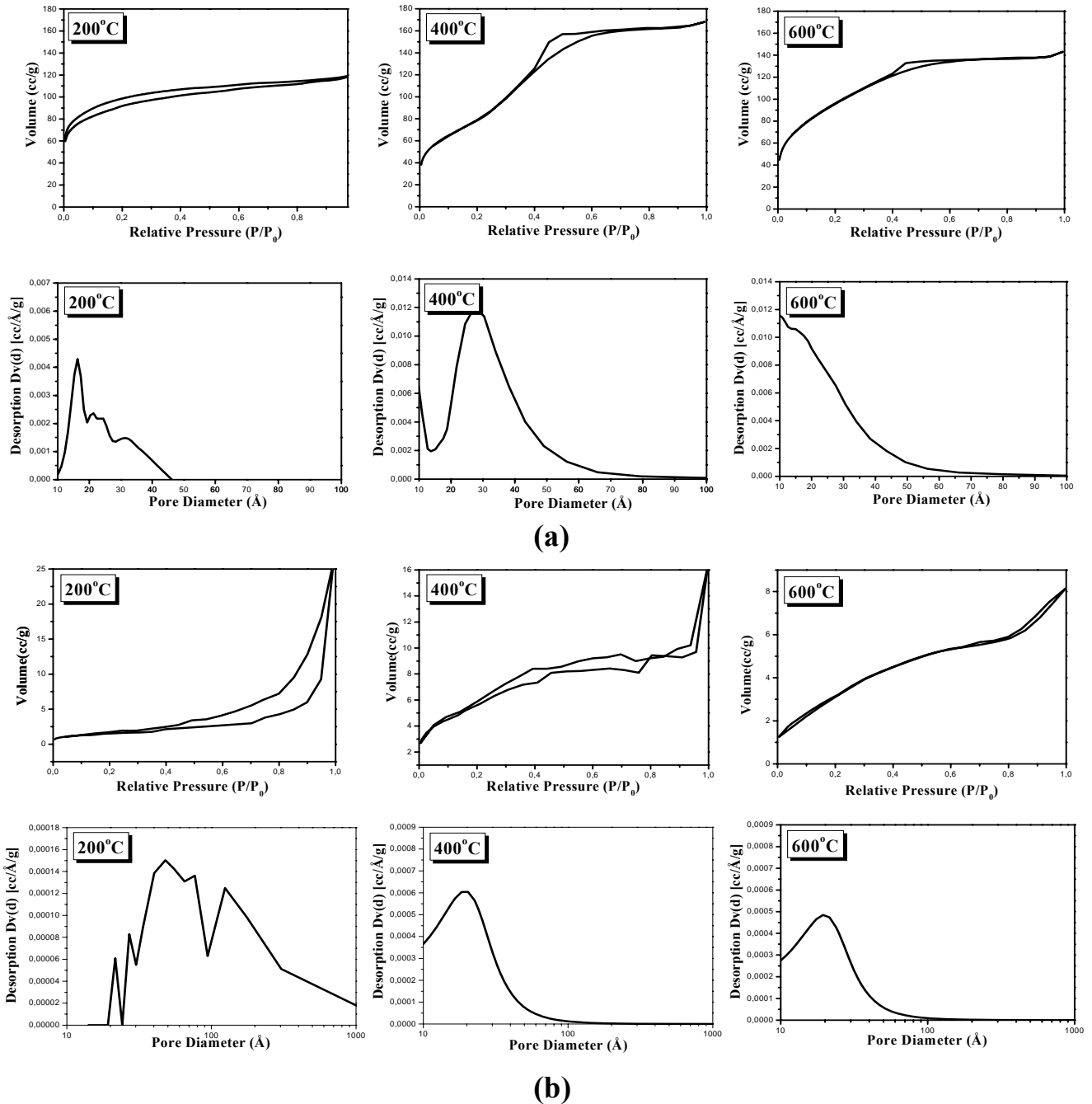
XRD sonuçlarında, metalik gümüşe ait bir saçınının oluşmaması, yapıda bulunmadığı anlamına gelmemektedir.

XRD sonuçlarına göre, farklı metodlar ile üretilen jeller arasındaki diğeri bir farklılık ise camı silika matrisin kristalleşmesi davranışındadır. Genel olarak ilk saptama, XRD analiz sonuçlarına dayalı olarak yapıda gümüşün bulunması ısı işlem sonucunda amorf silika matrisin kristobalit fazı olarak kristalleşmesini teşvik ettiğidir. Bu etki, özellikle asit katalizlenmiş sistemlerde daha belirgin olup, nispeten düşük miktarda gümüş bulunması ($[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$) durumunda kristalleşme $600^{\circ}-800^{\circ}C$ aralığındaki kalsinasyon sonucunda gerçekleşmektedir. Buna karşılık, daha yüksek gümüş içeren ($[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$) yine asit katalizlemeyle elde edilmiş jellerde kristalleşme $400^{\circ}-600^{\circ}C$ sıcaklık aralığında olmaktadır. Ayrıca bu jeller $800^{\circ}C$ 'de ısı işlem sonrası ulaştıkları toplam kristalleşme derecesi açısından da farklılık göstermektedir. Yüksek gümüş ihtiva eden jelle (yani $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$) kristobalite ait saçınının daha az gümüş içeren jelle ($AgNO_3/TEOS=0.015$) oranla daha yüksek kristalleşmeyi önermektedir. Öte yandan asit-baz katalizlenmiş jellerde kristalleşme hem $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$) hem de ($[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$) formülasyonlarında $600^{\circ}C$ 'ye kadar başlamamaktadır. Gümüş miktarı göz önüne alındığında $800^{\circ}C$ 'de kalsinasyon sonucunda yüksek miktarda gümüş içeren jelin yine daha yüksek kristal yapıda kristobalit içerdiği görülmektedir. Sonuç olarak, kompozisyon ne olursa olsun gümüş aşılınmış silika jellerde $600^{\circ}C$ 'deki kristalleşme her zaman saf silikaya göre daha kolay olmaktadır. Daha önce önerildiği gibi buna yapıdaki metalik gümüş parçacıklarının neden olmaktadır. Metalik gümüş kolloidleri amorf silika yapı içindeki ağı bozmakta ve cam-metal ara yüzeyinde iyonik titreşimlere neden olabilmektedirler buda kristalleşme için gerekli atomik yapılanmaların oluşmasına yardımcı olabilmektedir. (Ortega-Zarzosa ve ark., 2003). Kristalleşmenin artması camı silika yapı içindeki gümüş metal parçacıklarının lokal ısı merkezi olarak davranarak yakın çevresinde bir sıcaklık artışı sağlamasıyla da mümkün olabilir. (Garnica-Romo ve ark., 2001). Bu tip bir enerji kristalleşme için gereken kinetik bariyerin aşılmasında yardımcı olacağından yine silikanın kristalleşmesine yardımcı olacaktır.

Ayrıca silikanın kristalleşme davranışında, gümüş miktarına ek olarak farklı bir parametrenin de etkili rol aldığı düşünülmektedir. Bu yorum temel olarak aynı miktarda gümüş içermelerine rağmen ($[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$) iki farklı metotla üretilen jellerden sadece asit-baz katalizlemeyle elde edilen jelle limitli olarak kristalleşme gözlemlenmesinden dolayı düşünülmüştür. Aynı molar orana sahip, farklı metodlar ile üretildikten sonra $800^{\circ}C$ 'de kalsine edilmiş numuneler karşılaştırıldığında, asit-baz katalizlemeyle üretilmiş jel sadece asitle katalizlenmiş jelle göre daha yüksek silika kristalleşme saçınının seviyesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu bize ek olarak, üretim metodundan dolayı kaynaklanan yapısal farklılığın da silikanın kristalleşme davranışı üzerine etkisi olduğunu göstermektedir. Bunun için aynı molar orana ve kalsinasyon sıcaklığına sahip jellerin mikroyapısal özellikleri BET tekniği ile incelenmiştir.

3.3.1.3 Gümüş aşlanmış silika tozların BET sonuçları: Gözenek boyutu ve gözenek dağılıma ait mikro yapısal bulgular

Farklı üretim metodları ile üretilen jeller arasındaki, yöntemden kaynaklı, mikroyapısal farklılıkları anlamak için BET analizleri yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş gümüş aşlanmış silika jellerine ait BET analiz metoduyla elde edilmiş gaz absorpsiyon izotermeleri Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.3 $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip ve değişik sıcaklıklarda (200, 400 ve 600 °C) 2 saat boyunca ısıtılmış, **a)** asit katalizleme, **b)** asit-baz katalizleme metodları ile üretilen gümüş aşlanmış silika jellerinin nitrojen absorplama/desorplama izotermeleri ve porozite büyüklüğü dağılımları.

Bu şekilde hem ortalama gözenek boyutu hem de gözenek dağılımı sunulmaktadır. Gözenek analizi yapılmış tüm numunelerde gümüş formülasyonu $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ olup, tüm numuneler 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Asit katalizleme ile oluşturulmuş jellerde 200 °C kalsinasyon sonucunda ortalama gözenek boyutu $<25 \text{ \AA}$ civarındayken yüzey alanı $325 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığıyla bu değerler çok değişmemekte ve 400 °C ile 600°C'de ısıtılma işlemi görmüş numunelerde yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu sırasıyla $310-345 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $<25 \text{ \AA}$ olmaktadır. Öte yandan, asit-baz katalizlemeyle oluşturulmuş jellerde hem gözenek boyutu hem de gözenek yüzey alanı kalsinasyon sıcaklığıyla değişim göstermektedir. 200 °C'de kalsine edilmiş jellerde yüzey alanı $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ iken gözenek boyutu 250 \AA civarındadır. Gözenek boyutu 400 °C ve 600 °C'de kalsine edilmiş jellerde 75 \AA ve 55 \AA düşerken gözenek yüzey alanı 200 °C'de kalsine edilen jellerden biraz daha yüksek değere yaklaşık $15-20 \text{ m}^2/\text{g}$ seviyesine ulaşmaktadır. Her iki sentezleme yöntemiyle de oluşturulmuş jeller 800 °C'de kalsine edildiğinde oluşan silika matrisler azot gazının absorpsiyonuyla ölçülebilir gözenekli yapı sergilememektedirler. Sonuç olarak asit-baz katalizleme yöntemi ile üretilen jellerin, asit katalizleme yöntemi ile üretilen jellere göre, daha açık bir mikroyapıya sahip olduğu bulunmuştur. XRD sonuçlarından açıklandığı gibi, silikanın kristalleşme davranışı üzerine, yöntem tipinden kaynaklanan bu mikroyapısal farklılığın nedeni düşünülmektedir. Bu yorum temel olarak aynı miktarda gümüş içermelerine rağmen ($[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$) iki yöntemle üretilen jellerden sadece asit-baz katalizlemeyle elde edilen jelle limitli olarak kristalleşme gözlemlenmesinden kaynaklanmaktadır. Ek olarak 800 °C'de kalsine edilmiş numuneler karşılaştırıldığında asit-baz katalizlemeyle üretilmiş jel sadece asitle katalizlenmiş jelle göre daha yüksek kristalleşme seviyesine ulaşmaktadır. Bu aslında gümüş miktarından dolayı oluşan farklılığa ek olarak oluşan silika jellerin mikroyapısındaki farklılıkların ve özellikle gözenek boyutunun, hem ısıtılma işlemi sonucunda oluşan gümüş parçacık boyutuna hem de silikanın kristalleşmesinde etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bu gözenek boyutları hakkında elde edilen bilgiler değerlendirilerek aşağıdaki gibi açıklanmaktadır. Asit katalizleme yoluyla oluşan jellerin BET izotermi tip-I şeklinde olup, bu yapılarda ortalama 25 \AA boyutundan daha düşük gözenekleri (microporous) bulunmaktadır. Öte yandan asit-baz katalizleme yoluyla üretilmiş jeller type-IV absorpsiyon izotermine sahip olup 250 \AA ortalama gözenek boyutuyla daha yüksek oranda boşluklu (mesoporous) bir mikro yapıya sahiptir. Bu aslında silikon alkoksitlerden elde edilen silika jelleri için gayet iyi bilinmekte olan jelleşme kimyasının pH mikroyapıya etkisinden kaynaklanmaktadır. (Brinker ve ark, 1985). Asit katalizleme koşullarında oluşan sol-jeller tipik olarak yüksek oranda üst üste binen ya da rasgele dağılmış olan zincirlerin kondense olmasıyla oluşmaktadır. Dolayısıyla takip eden kalsinasyon işlemi bu zincirler cross-link ederek az boşluklu, yoğunlaşmış daha kompakt bir yapıya dönüşmektedir. Asit-baz katalizleme koşullarında oluşan jellerde ise, mikroyapı yoğunlaşması izole inorganik parçacıkların (bu durumda silika) kondense olmasıyla oluştuğu için sonuçta daha boşluklu ve daha büyük bir gözenekli yapının ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

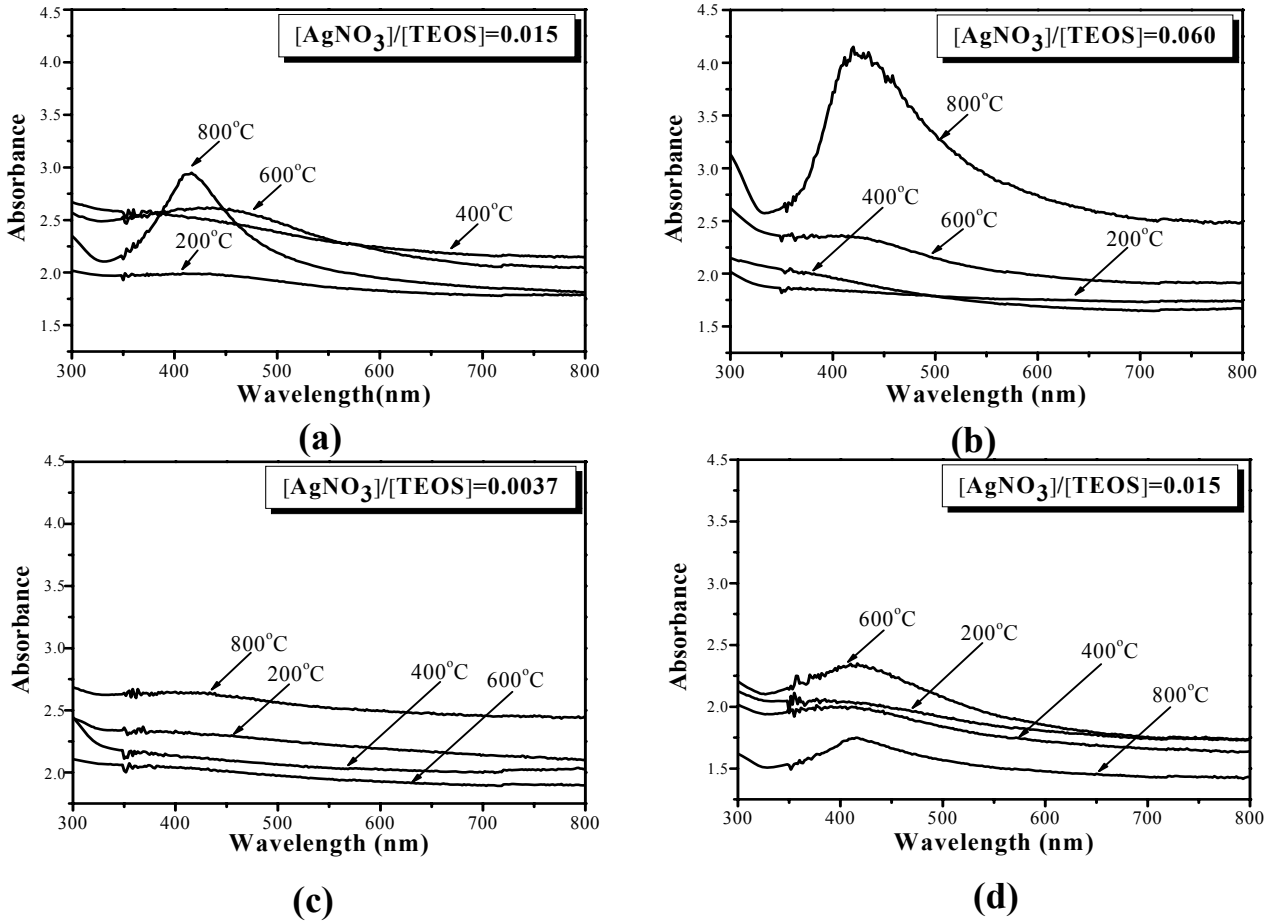
XRD analiz sonuçlarından görüldüğü nispeten büyük gözenekli asit-baz katalizlenmiş jeller en az gümüş içermelerine rağmen 800 °C'de gerçekleştirilen ısıtılma işlemi sonucunda asit-katalizlenmiş jellere oranla daha yüksek kristalleşme göstermektedirler. Yani silika matrisin kristalleşmesi sadece sistemdeki gümüş konsantrasyonuyla ilgili olmayıp, gümüş parçacıkların ve boyut ve dağılımıyla da ilgilidir. Bu iki parametreye buraya kadar tartışıldığı üzere direkt olarak jellerin üretim süreçlerindeki farklılığa-yani asit ya da asit-baz katalizleme yönteminin kullanılmasından dolayı oluşan mikroyapısal farklılığa dayanmaktadır.

Üretim metodu çeşidinden kaynaklanan gözenek boyutu farklılığının, hem jelde oluşan gümüş parçacık boyutuna hem de dağılımına etkide bulunarak silika yapının kristalleşme davranışına etki yarattığı açıktır. Sol-jel kimyasındaki farklılıktan dolayı oluşan mikroyapısal farklılığın gümüşün tane boyutuna etkide bulunduğu tane boyutu analiz sonuçları ile ispatlanmaktadır. $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ konsantrasyonundaki asit ve asit-baz yöntemiyle elde edilmiş jellerde 800 °C kalsine edilmiş durumda ortalama gümüş parçacık boyutu sırasıyla 24 ± 2 nm ve 32 ± 2 nm'dir. Gümüş miktarı aynı olmasına rağmen asit-baz yöntemiyle elde edilen jellerde daha büyük gümüş parçacıkları yada agglomerate olmuş gümüş kolloidleri bulunmaktadır. Çünkü bu jeller tipik olarak büyük gözenekler ihtiva ettiğinden silika ağ yapısı oluşurken aynı zamanda çökelen gümüşünde bu boşluklarda yani gözenek boyutlarına yaklaşan büyüklükte çökmesi mümkün olmaktadır. Bu durumda gümüş parçacık oluşumu muhtemelen hem oluşan silika ağ yapısına entegre şekilde, hem de yüksek serbest enerjisi yüzünden enerjistik olarak aslında çökme için daha uygun konumlar olan gözenek yüzeylerinde eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Daha sonra takip eden ısı işlemlerde ise gümüşün difüzyonu büyük gözenek yapısından dolayı boşluklu ortamda daha kolay bir şekilde gerçekleşmekte ve başka araştırmacılar tarafından da önerildiği gibi topaklanmış (aggregated) gümüş oluşma imkanı artmaktadır (Garnica-Romo ve ark, 2002).

3.3.1.4 Gümüş aşılınmış silika tozların optik özellikleri

Metalik gümüş oluşum sıcaklığını belirlemek için, oluşturulan jellerdeki optik farklılığın anlaşılması için UV-vis analizleri yapılmıştır. Hem asit ve hem de asit-baz katalizleme yoluyla oluşturulmuş jellere ait UV-vis analiz spektralleri Şekil 3.4'de sunulmuştur. Bu spektraller farklı iki kompozisyondaki jelin 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C'de ısı işlem sonrasında oluşturulmuş numunelere ait optik özelliklerini göstermektedir. Şekil 3.4a asit katalizlemeyle oluşturulmuş $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ formüllü jelin spektrallerini içermektedir. Görüldüğü gibi 800 °C'deki ısı işlem 412 nm merkezli bir bandın oluşmasına neden olmaktadır. Bu metal gümüş parçacıklardan kaynaklanan surface plasmon resonance absorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.4b ise yine asit katalizlemeyle elde edilmiş başlangıç jel formülasyonu $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ olan jellere ait verileri göstermektedir. Bu sefer 600 °C ısı işlemi 412 nm merkezli bandın oluşumuna neden olmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığındaki artış (800 °C'de olduğu gibi) bu absorpsiyon şiddetinin etkili bir şekilde artmasına neden olmaktadır. Şekil 3.4c asit-baz yoluyla sentezlenmiş $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$ konsantrasyonlu jelin optik absorpsiyon bulgusunu göstermekte olup, gümüş metale ait absorpsiyon 800 °C'deki ısı işlem sonrasında bile etkisiz bir şekilde görülmektedir. Artan gümüş miktarıyla ve ısı işlem sıcaklığı ile Şekil 3.4d'de gösterildiği gibi, gümüşe ait absorpsiyon şiddeti daha tanımlı bir hale girmektedir.

Genel olarak, hem asit hemde asit-baz katalizleme metodları ile üretilen numunelerde, XRD sonuçlarına göre metalik gümüş oluşumu gözlenmeyen numunelerde, UV-vis sonuçlarında gümüşe ait surface plasmon bandının varlığı gözükmemektedir. Örneğin; asit katalizleme metodu ile üretilen $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip jellerde, 600 °C sonrası ısı işleminde, XRD sonuçlarına göre metalik gümüşe ait bir saçınım rastlanmazken, UV-vis sonuçlarına göre, bu numunelerde hatta daha düşük sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulmuş numunelerde bile metalik gümüş varlığının ispatı olan surface plasmon bandına rastlanmaktadır. Aynı durum asit-baz katalizleme yoluyla üretilmiş olan $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$ kompozisyonlu



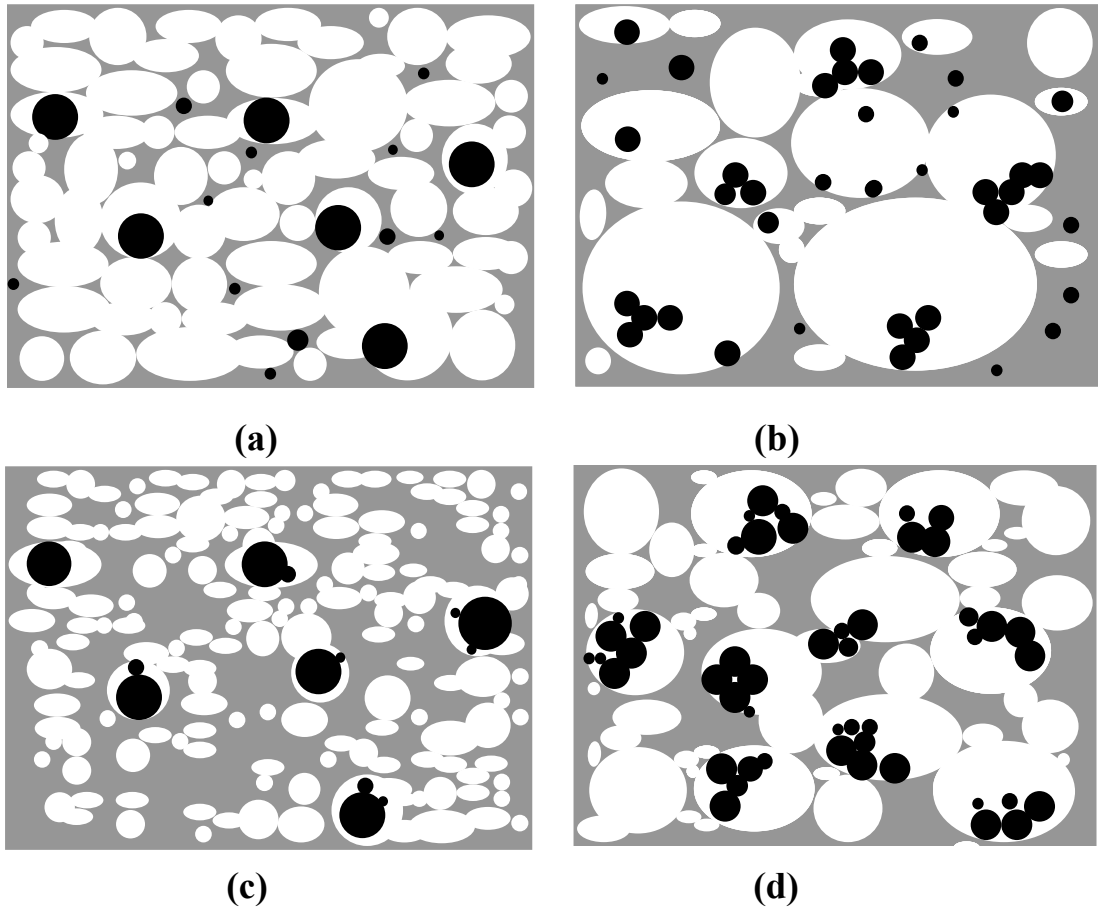
Şekil 3.4 Asit katalizleme metodu ile **a)** $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$, **b)** $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ molar oranlarında ve asit-baz katalizleme metodu ile **c)** $[AgNO_3]/[TEOS]=0.0037$, **d)** $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar oranlarında üretilen ve 200, 400, 600, 800 °C' de 2 saat boyunca ısıtılmış jellerin UV-vis absorpsiyon spektra sonuçları.

jel içinde geçerlidir. 400 °C ve 600 °C ısıtılmış numunelerin XRD sonuçlarında gümüşe ait saçınım yok iken, aynı jelin Uv-vis sonuçları metalik gümüşün varlığını göstermektedir. Bu aslında yapıda gümüş bulunmasına rağmen XRD analizinin bunu tespit edemediğini göstermektedir. Bu bize, UV-vis sonuçlarının daha hassas olduğunu göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin XRD analizlerinde gümüşün çıkmamasının bir diğer nedeninin ise geniş bir açısız aralığa yayılan amorf silika saçınımının aynı açısız bölgede bulunan gümüş saçınımını perdelemesi olabilir. Ayrıca zaten çok az miktarda ve küçük boyutta olan gümüşünde tespiti XRD analizinin analitik tayin limitinin dışında olabilir.

Genel olarak yapısal karakterizasyon yöntemlerinden elde edilen bilgiye dayanarak, üretim sürecinin mikroyapısal farklılığa ve bundan dolayı oluşan gümüş tane boyutu, dağılımı ve silikanın kristalleşmesi üzerine olan etkisi model oluşturularak açıklanmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda katalizleme yoluyla elde edilmiş gözenekli gümüş aşılansız silika jellerde gözlenen farklı kristalleşme eğiliminin nedeni Şekil 3.5'de mikroyapı şematikleri esas alınarak önerilen bir modelle açıklanmıştır. Bu şekildeki şematik gösterimler bu çalışmada kullanılan ve bu noktaya kadar bahsedilen iki ayrı üretim süreciyle yani asit ve asit-baz katalizleme yöntemiyle üretilmiş gümüş aşılansız silika jellerin mikro yapılarını göstermektedir. Her iki jelde gümüş miktarı $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ formülasyonuna denk gelen konsantrasyondadır. Bu şekil aynı zamanda 200°C-800°C sıcaklık aralığında

gerçekleştirilen ısı işlemleriyle jellerdeki mikroyapı değişimleri ve son mikroyapı oluşumu mekanizmaları ve oluşan jellerin kimyasal karakterleri hakkında bazı açıklamalar getirmektedir. Bu şematikte (a) ve (b) 200 °C’de kalsine edilmiş asit ve asit-baz katalizlenmiş jellerin mikroyapılarını, (c) ve (d) aynı jellerin 800 °C’de kalsine edilmiş durumdaki mikroyapılarını göstermektedir. Bu iki farklı üretim sürecinden geçmiş gümüş aşılınmış jel her iki sıcaklıkta mikro yapısal olarak iki temel farklılık göstermektedir.

- i. *gözenek boyutu*: asit-baz katalizlenmiş jel mesoporuz yapıda olup daha büyük gözeneklere sahiptir.
- ii. *gümüş parçacık boyutu*: asit-baz katalizlemeyle elde edilmiş jeller asit katalizlenmiş jellere oranla daha büyük gümüş parçacıkları/topakları içermektedir.



Şekil 3.5 Asit ve asit-baz katalizleme metodları ile üretilen, $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip, gümüş parçacıkları (siyah parçacıklar) ve poroziteli alanları (beyaz alanlar) bünyesinde bulunduran silika tozların (gri alanlar) değişik sıcaklıklarda ısı işlem sonrasındaki şematik gösterimleri. Asit katalizleme metodu ile üretilen **a)** 200 °C’de 2 saat boyunca ısı işlem görmüş, **b)** 800 °C’de 2 saat boyunca ısı işlem görmüş tozlar, ve asit/baz katalizleme metodu ile üretilen ve **c)** 200 °C’de 2 saat boyunca ısı işlem görmüş, **d)** 800 °C’de 2 saat boyunca ısı işlem görmüş tozlar.

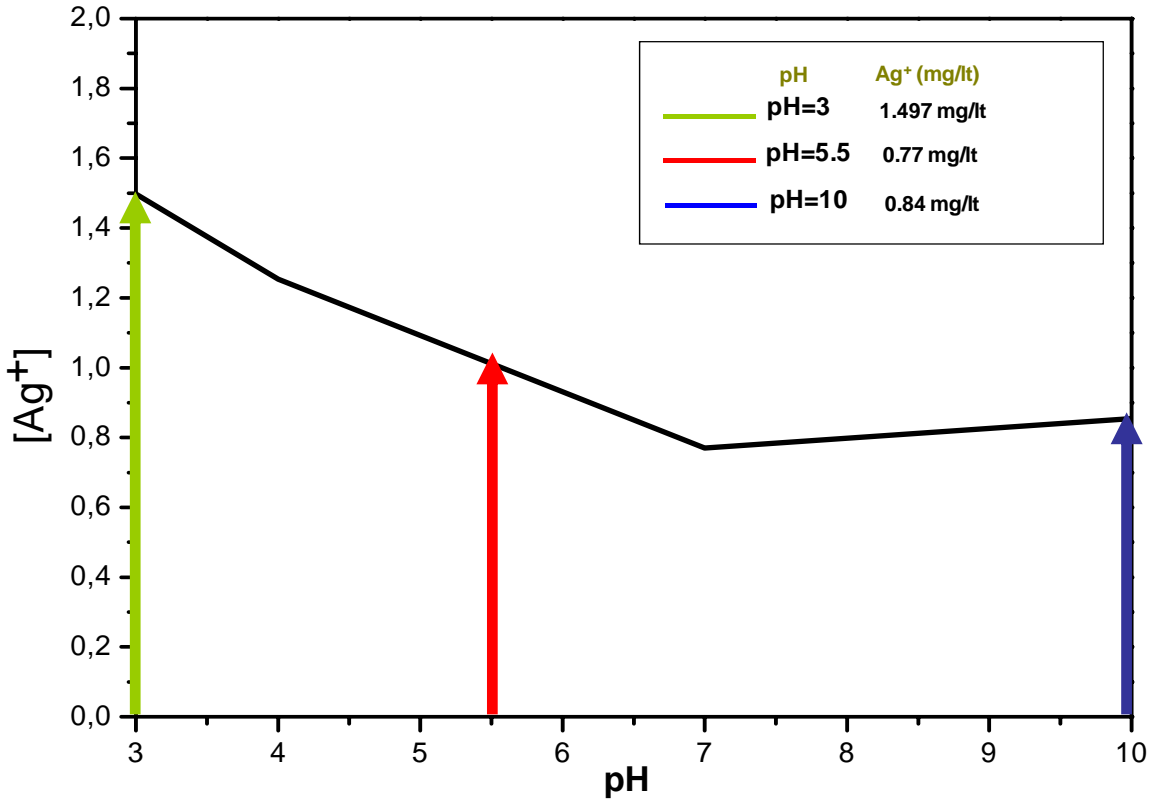
200°C–800°C sıcaklık aralığında gerçekleşen mikroyapısal değişimler ele alındığında, her iki üretim metodu içinde kalsinasyon yapıda bir yoğunlaşmaya ve gözenek boyutlarının küçülmeye neden olmaktadır. 800 °C’de asit-baz katalizlenmiş jel, asit katalizlenmiş jelle oranla daha büyük gözeneklere sahiptir, çünkü yoğunlaşma ve ısı işlem öncesi başlangıç gözenek boyutu zaten oluşma kimyası nedeniyle daha öncede açıklandığı gibi daha büyüktür.

Asit-baz katalizleme ile üretilmiş jeller için önerilen modeller ve Şekil 3.5 vurgulanan diğer önemli bir mikro yapısal değişim ısı işlem sonucunda değişen gümüş parçacık boyutudur. Bu sisteme ait göze çarpan husus artan kalsinasyon sıcaklığıyla gümüş parçacıkların büyümesidir. Mesela ısı işlem sıcaklığı 400 °C'den 800 °C'ye çıkarıldığında gümüş parçacık boyutu 19±2 nm'den 32±2 nm'ye çıkmaktadır. Benzer saptamalar nano boyutta gümüş aşlanmış gözenekli silika kaplamalar için rapor edilmiş; 15 nm'den küçük gümüş parçacıklarının 450 °C-500 °C aralığındaki ısı işlem sonucunda oksidasyona uğradığı ya da çözüldüğü belirtilmiştir (De ve ark., 1996). Dolayısıyla, 550 °C'den yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında büyük gümüş parçacıklarının daha da büyümesi küçük gümüş parçacıklarının çözünmesi yoluyla olmaktadır. Benzer şekilde parçacık büyümesi proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda gözlemlenmektedir. Bu büyüme silika matris içinde saçılmış olarak bulunan nano boyuttaki küçük gümüş parçacıklarının Raleigh şekil belirsizliği modeline benzer, ara yüzey enerjisinde bir azalmaya neden olacak şekilde çözünerek, daha önceden gözenek yüzeyinde oluşmuş olan daha büyük gümüş parçacıklarına ya da topaklarına difuz etmesiyle gerçekleşmektedir. Asit katalizme yoluyla elde edilmiş jeller için ($AgNO_3/[TEOS]=0.015$) metalik gümüş parçacıklarının boyut tespiti sadece 800 °C kalsine olmuş numuneler için mümkün olmuştur. XRD analizleri kullanılarak hesaplanan ortalama boyut yaklaşık 24 nm olup, bu değer aynı formülasyondaki asit-baz katalizlenmiş jellerdekenden daha düşüktür. Asit-baz katalizlenmiş jellerde ortalama gümüş parçacık boyutu 32±2 nm'dir. Daha yüksek oranda gümüş içeren $[AgNO_3]/[TEOS]=0.060$ formülasyonlarda gümüş parçacık boyutu 600 °C ve 800 °C' de sentezlenen numunelerde 28±2 ve 30±2 nm olarak bulunmuştur. Bu bulgu özellikle bu sentezleme metodunda çalışılan aralıkta kalsinasyon sıcaklığının gümüş parçacık boyutunu etkileyen önemli bir faktör olduğunu belirtmektedir. Aslında gümüş parçacıklar için benzer gümüş büyüme mekanizması asit katalizme yoluyla üretilmiş jellerde de geçerlidir. Fakat bu jellerde kalsinasyon öncesi gözenek boyutu daha küçük olduğundan gümüş parçacıkların büyümesi içinde uygun olmayan bir mikroyapıya sahiptirler.

3.3.2 Gümüş aşlanmış silika tozların performans özellikleri

3.3.2.1 Gümüş aşlanmış silika tozların kimyasal dayanıklılık testleri

Şekil 3.6, asit-baz katalizleme yoluyla üretilen, $[AgNO_3]/[TEOS]=0.015$ molar orana sahip tozların değişik pH değerlerine sahip solüsyonlarına tepkisi ve uzun süreli dayanımı hakkındaki ICP-MS analiz sonuçlarını göstermektedir. ICP-MS analizlerinde elde edilen aşınmış gümüş konsantrasyon değerleri, tozların değişik pH değerlere sahip solüsyonlara 2 ay maruz bırakıldıktan sonra alınmıştır. Şekil 3.6'dan gözlemlendiği gibi, düşük pH'larda (asidik ortamlarda) silika matrisden Ag^+ iyonu salınımı 1.497 mg/lt iken, yüksek pH'larda (bazik ortamlara) Ag^+ iyonu salınımı 0.894 mg/lt olarak bulunmuştur. Yani, asit-baz katalizleme metoduyla üretilen tozların kimyasal dayanıklılığının yüksek pH'larda daha iyi olduğu bulunmuştur. Yapıda bulunan gümüşün değişik pH'larda bulunan ortamdaki iyonik bileşenlere bağlı olarak aşınımının iki farklı mekanizmayla gerçekleştiği düşünülmektedir: Bunlardan birincisi OH^- iyonların yüksek olduğu durumlarda oluşmakta ve direk olarak camı amorf silika yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Si-O bağları zamanla hidrolize olarak Si-OH şeklinde bozunuma uğramaktadır. Bu durumda, silika ağ yapısına bağlı gümüşde sistemden ayrılmaktadır. İkinci mekanizma ise asidik ortamda iyon değişimi yoluyla



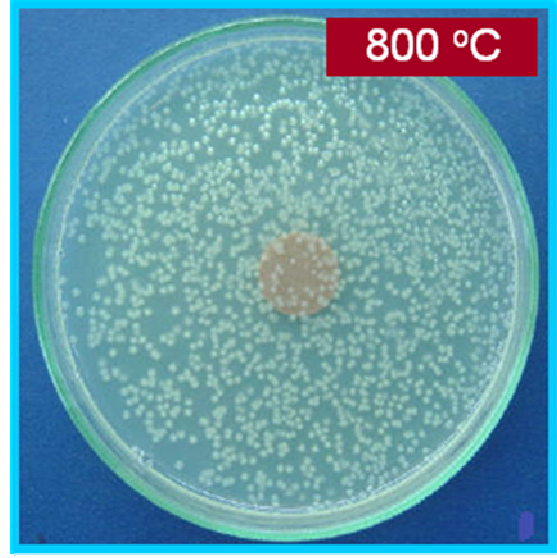
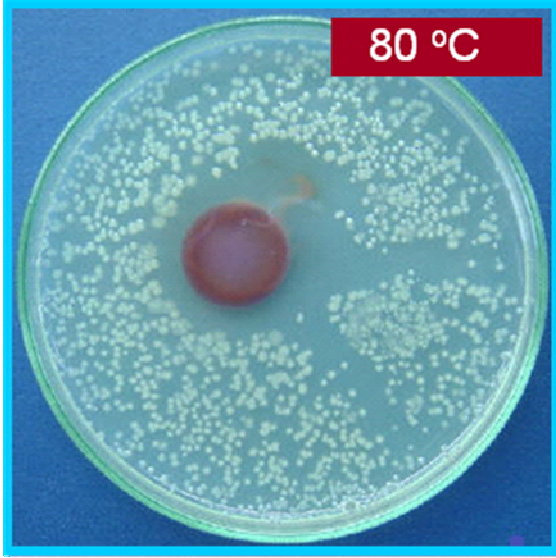
Şekil 3.6 Asit-baz katalizleme metod ile üretilen ve 800 °C’de ısıtılmış, gümüş aşılansız silika esaslı, tozların pH=3, 5.5, 10 solüsyonlarına maruz bırakıldıklarında, Ag⁺ iyonunun salınımı açısından kimyasal dayanıklılık test sonuçları.

oluşmakta ve yapıda bulunan gümüş iyonunun, solüsyonda bulunan H₃O iyonu ile yer değiştirmesiyle olduğu tahmin edilmektedir ve difüzyonu yoluyla gerçekleşmesinden dolayı, daha zor olduğu beklenmelidir. Fakat, düşük pH değerlerinde silika ağ yapısındaki bozunma daha zor olmasına rağmen, daha fazla gümüş iyonu sistemden salınmıştır. Bunun nedeni şu anda tam olarak açıklanamamaktadır ama silika esaslı matrisin gözenekli yapısından dolayı Ag⁺ ve H₃O iyonlarının difüzyonunu hızlandırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

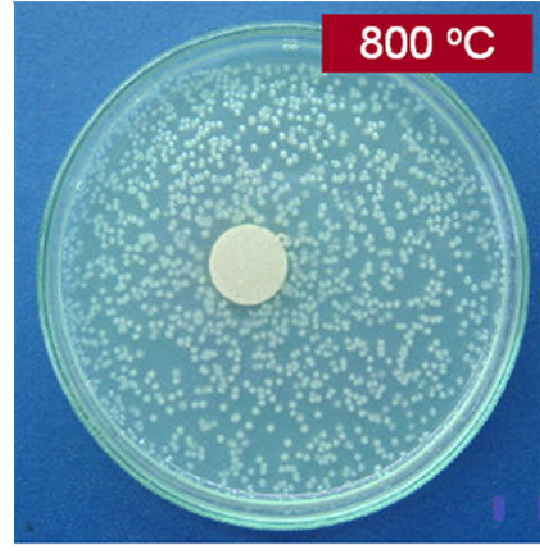
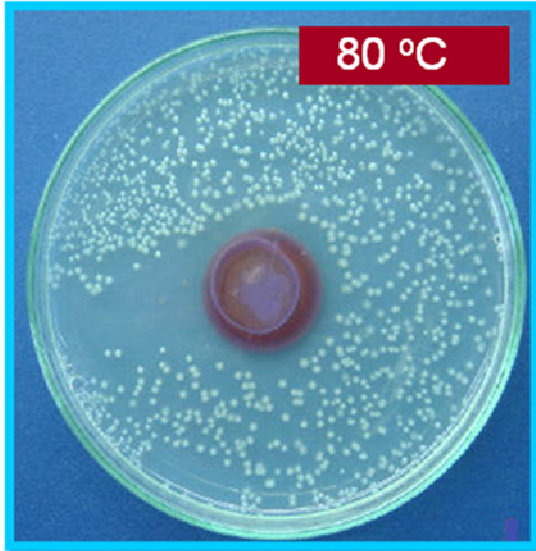
3.3.2.2 Gümüş aşılansız silika tozların antibakteriyel performans testleri

Asit-baz katalizleme metodu kullanılarak üretilen [AgNO₃]/[TEOS]=0.015 molar oranına sahip numunelerden 200 °C ve 800 °C’de ısıtılmış tozlar antibakteriyel performans testine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar yapısal karakterizasyon sonuçları ile ilişkilendirilmiştir.

Asit ve asit-baz katalizleme metod kullanılarak üretilen, 200 °C ve 800 °C’de ısıtılmış tozların antibakteriyel test sonuçları Şekil 3.7’de verilmektedir. Şekil 3.7’de görüldüğü gibi ısıtılmış sıcaklığı ve toz üretim metodunun (katalizör tipinin) antibakteriyel aktiviteyi önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. Bu resimlerdeki beyaz noktalar bakteri kolonileridir ve bunların yok edildiği durumlarda test numunesinin etrafında saydam bir bölge göze çarpmaktadır. Bu bölgenin tüm test alanına oranı antibakteriyel performansı yansıtmaktadır. Her iki metodla üretilen toz malzemelerde, ısıtılmış uygulama sıcaklığı arttıkça antibakteriyel aktivitenin azaldığı görülmektedir. Isıtılmış sıcaklığı ile birlikte gümüşün parçacık boyutu artmasına rağmen, antibakteriyel aktivitenin azalmasının nedeninin sol-jel metoduyla üretilmiş olan mikroyada mesoporus silika yapıdaki gözenek miktarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıdaki gözeneklilik miktarı azaldıkça gümüş



(a)



(b)

Şekil 3.7 a) Asit katalizleme, **b)** asit-baz katalizleme metodu ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda (80 °C ve 800 °C) ısıl işlem görmüş, gümüş aşılınmış silika esash, tozların antibakteriyel test sonuçları.

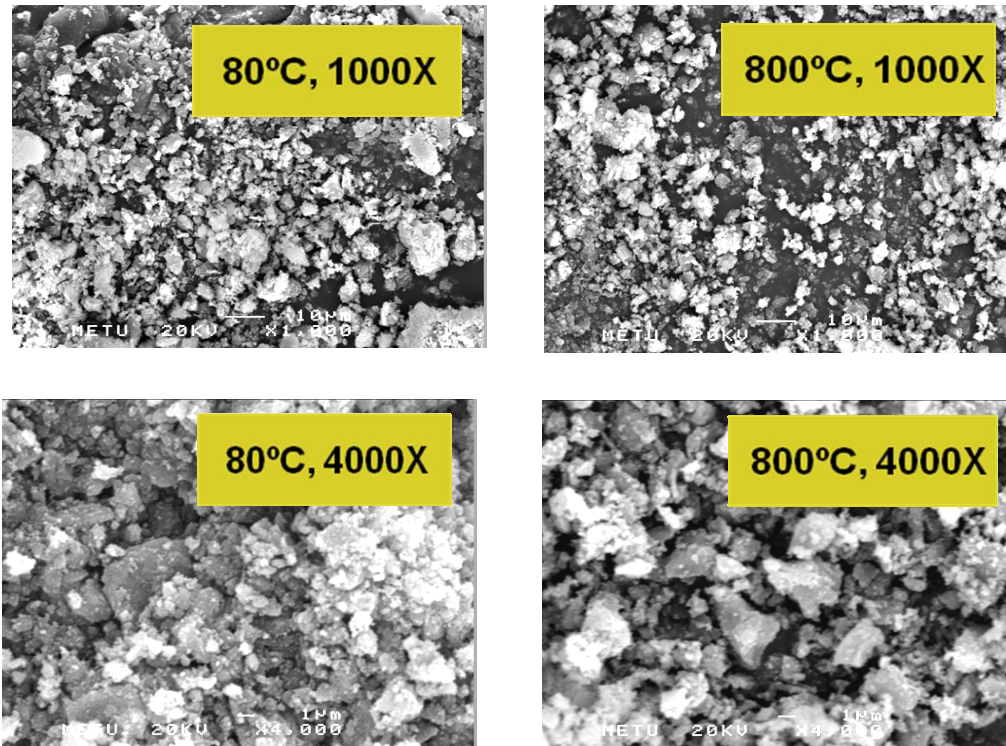
iyonunun silika matrisden salınımı azalmaktadır ve antibakteriyel performans düşmektedir. Kalsinasyon sıcaklık artışı ile birlikte antibakteriyel özellikteki azalmaya rağmen, gümüşün sistemden daha az miktarda salınımından dolayı, kimyasal açıdan uzun süre dayanıklılık göstereceği tahmin edilmektedir. Antibakteriyel test sonuçlarında elde edilen diğer bir gözlem ise, aynı sıcaklıkta, hem 200 °C hem de 800 °C’ de ısıl işleme uğramış asit-baz katalizleme metoduyla üretilen toz malzemelerdeki bakteri sayısındaki azalma, asit katalizleme yöntemi ile elde edilen toz malzemelere göre daha fazladır. Bunun nedeninin asit-baz katalizleme metodu ile üretilen tozların daha gözenekli bir yapıya sahip olması ve buna bağlı olarak daha büyük gümüş parçacıklarının oluşumu olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, gümüşün tane boyutundan çok gözenek boyundaki değişimin antibakteriyel performans üzerine daha fazla etkili olduğu görülmektedir.

3.3.3 Biyomedikal uygulamalara yönelik gümüş aşılansmış hidroksipapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların yapısal özellikleri

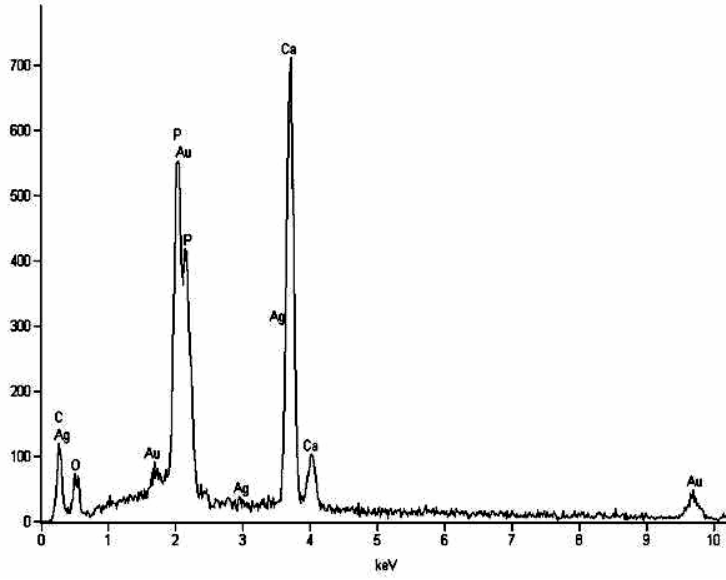
Toz formunda üretilen ve değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan HAp-gümüş kompozit malzemelerin kimyasal analizi (gümüşün kimyasal formu), HAp kristallerinin fiziksel ve yapısal özellikleri, XRD ve EDX analizleri yardımı ile yapılmıştır. Ayrıca HAp kristallerinin şekli ve büyüklüğü hakkında SEM yardımı ile bilgi kazanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda değişik büyütmelerde 200X, 1000X, 4000X SEM görüntüleri çekilmiştir. Böylece, aşılans gümüşün metalik forma geçme sıcaklığı, HAp matrisin kristalleşme davranışı ve üretilen tozların tane boyutu dağılımı hakkında bilgi edinilmiştir. HAp-gümüş kompozit tozların performans özelliklerini belirleyen antibakteriyel ve kimyasal dayanıklılık testleri yapım aşamasındadır.

3.3.3.1 Gümüş aşılansmış hidroksipapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların SEM-EDX analiz sonuçları

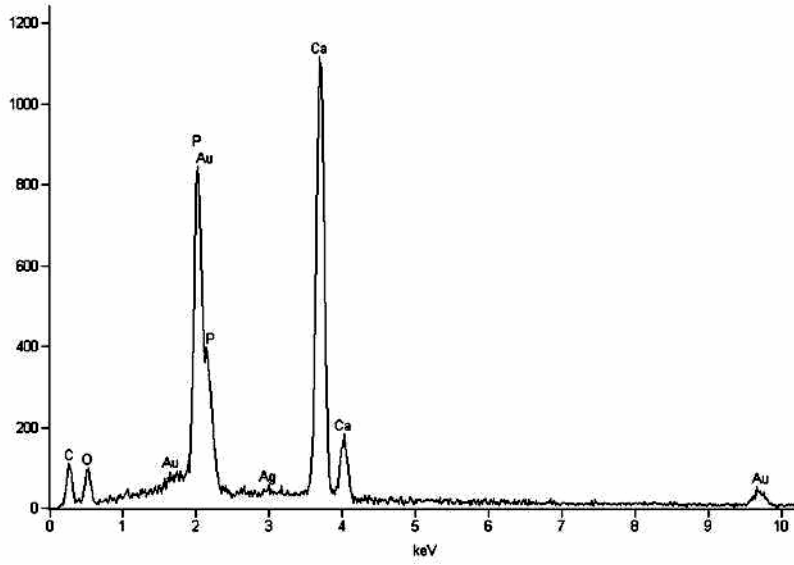
Şekil 3.8, 80 °C ve 800 °C’de ısıl işleme tabi tutulmuş HAp gümüş kompozit malzemelerin 1000 ve 4000X büyütmelerdeki SEM mikrograflarını göstermektedir. Şekil 3.8’den görüldüğü üzere, ısıl işlem sıcaklık artışına paralel olarak HAp parçacıklarının daha iyi kristalleştiği ve daha büyük aglomerelerin oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 8 Sol-jel yöntemi ile üretilmiş gümüş-HAp kompozit tozlarının, 80 °C ve 800 °C’de ısıl işlem sonrası, 1000X ve 4000X büyütmelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri.



(a)



(b)

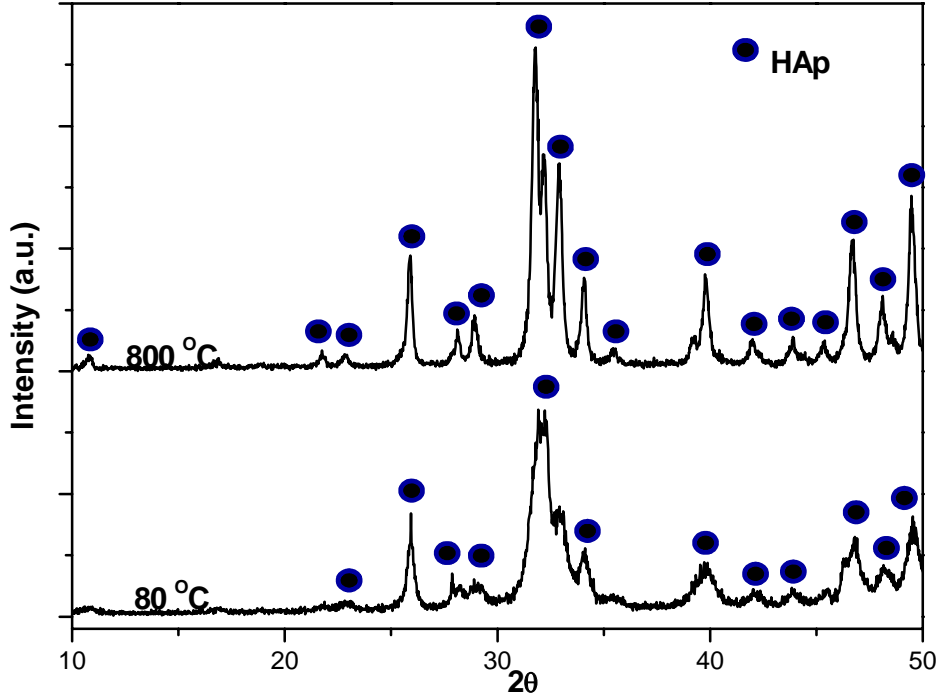
Şekil 3. 9 Sol-gel yöntemi ile üretilmiş gümüş-HAp kompozit tozlarının, a) 80 °C ve b) 800 °C'de ısıtılma işlemi sonrası EDX analiz sonuçları.

Şekil 3.9, 80°C ve 800°C de ısıtılma işlemi görmüş toz formundaki HAp-gümüş malzemelerin EDX sonuçlarını göstermektedir. Şekil 3.9'dan görüldüğü üzere yaklaşık olarak 3 keV'de bulunan ve gümüşe ait olan ışınım hem 80°C hem de 800 °C'de ısıtılma işlemi tabii tutulmuş numunelerde gözlemlenmektedir.

3.3.3.2 Gümüş aşılınmış hidroksiapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların XRD analiz sonuçları

Şekil 3.10, 80 °C ve 800 °C'de ısıtılma işlemi tabii tutulan HAp-gümüş biyofonksiyonel tozların XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi oluşan difraksiyon

peaklerin hepsi HAp fazına aittir. Gümüşün 20~38° konumundaki difraksiyon peki hem 80 °C hem de 800 °C'de ısıtıl işlem görmüş numunelerde gözükmemektedir. Gümüşe ait peaklerin



Şekil 3. 10 Sol-gel yöntemi ile üretilmiş gümüş-HAp kompozit tozlarının, 80 °C ve 800 °C'de ısıtıl işlem sonrası XRD sonuçları.

çıkmasının nedeninin, gümüşün XRD hassasiyet limitleri anlamında eser miktarda olması nedeni ile olduğu düşünülmektedir. Bu düşüncenin doğruluğu EDX sonuçları ile ispatlanmaktadır. Kalitatif olarak SEM-EDX sonuçlarında gümüşün varlığı gözükmemektedir. Ayrıca Şekil 3.10, 80 °C'de oluşan HAp parçacıklarının 800 °C'lik ısıtıl işlem sonucu daha iyi kristalleştiğini ve tane boyutunun relatif olarak arttığını göstermektedir.

3.4 Tartışma ve sonuçlar

Özet olarak, toz formunda üretilen antibakteriyel tozların deneysel sonuçlarını iki ana grupta toplayabiliriz.

3.4.1 Gümüş aşılantılmış antibakteriyel silika tozların mikro yapısal ve fiziksel özellikleri

i. Asit-katalizlenmiş gümüş aşılantılmış jeller için:

- Silika ağ (matris) yapısı daha yoğun olup ortalama gözenek boyutu 25 Å'den küçüktür.
- Bu jellerde gümüş parçacıklar (kolloyidler) hem üç boyutlu silika içinde, hem de silika matris içinde bulunan gözeneklerin yüzeylerinde dağılmış olarak bulunmaktadır.

- Gümüş parçacık boyutu artan ısı işlem sıcaklığıyla çok belirgin bir değişim göstermemektedir. Tipik gümüş parçacık boyutu 200 °C-800 °C kalsinasyon sıcaklığı aralığında ısı işlem görmüş jellerde yaklaşık olarak 28-29±2 nm civarındadır.
- ii. *İki aşamalı asit-baz katalizleme yoluyla üretilmiş gümüş aşılınmış jellerde ise:*
 - Silika ağ (matris) yapısı daha boşluklu bir mikroyapıya sahip olup daha büyük gözenekler ihtiva etmektedir (250 Å),
 - Gümüş parçacıkları hem matris içinde nispeten küçük nano boyutta dağılmış olarak bulunan parçacıklar hemde gözenek yüzeylerinde topaklanmış daha büyük parçalar halindedir.
 - Gümüş parçacıkların tane boyutu ve dağılımı kalsinasyon sıcaklığıyla değişime uğramakta; 400 °C ısı işlem görmüş jellerde gümüş daha çok matris içinde dağılmış olarak ortalama 19±2 nm boyutundayken, 800 °C ısı işlem sonrası 32±2nm boyutunda topaklara dönüşmektedir. Ek olarak, artan kalsinasyon sıcaklığıyla, daha fazla topaklanmış gümüş oluşurken matriste dağılmış olan kollojidlerin sayısı azalmaktadır. Silika matrisin gözenekli olmasına rağmen büyükçe sayılacak topaklanmış gümüş parçalarının silikanın matris içindeki bu özel dağılımı ve kristalleşme merkezi olarak davranmaları sonucu bu jellerde amorf silika matrisin kristalleşmesini kolay kılmaktadır.

3.4.2 Gümüş aşılınmış antibakteriyel silika tozların performans özellikleri

- Gümüş aşılınmış antibakteriyel silika tozların asidik ortamlara (pH=3) karşı, bazik (pH=10) ve distile su ortamına göre daha dayanıklı olduğu bulunmuştur. Bunun nedeninin, yüksek pH değerlerinde, cam yapı, yani silika ağ yapısı hızla bozunarak, içinde barındırdığı gümüş iyonlarının sistemden uzaklaşmasına yol açtığından dolayı olduğu düşünülmektedir.
- Her iki metotla üretilen toz malzemelerde, ısı işlem uygulama sıcaklığı arttıkça antibakteriyel aktivitenin azaldığı görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı ile birlikte gümüşün parçacık boyutu artmasına rağmen, antibakteriyel aktivitenin azalmasının nedeninin sol-jel metoduyla üretilmiş olan mikroyapıda mesoporus silika yapıdaki gözenek miktarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıdaki gözeneklilik miktarı azaldıkça yüzey alanı azalmakta ve gümüş iyonunun silika matrisden salınımı azalırken antibakteriyel performans düşmektedir.
- Gümüşün tane boyutundan çok gözenek boyutundaki değişimin antibakteriyel performans üzerine daha fazla etkisi olduğu görülmektedir. Aynı sıcaklıkta ısı işlem görmüş asit-baz katalizleme metoduyla üretilen toz malzemelerdeki bakteri sayısındaki azalma, asit katalizleme yöntemi ile elde edilen toz malzemelere göre daha fazladır. Bunun nedeninin asit-baz katalizleme metodu ile üretilen tozların daha gözenekli bir yapıya ve daha büyük yüzey alanına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.4.3 Biyomedikal uygulamalara yönelik gümüş aşılınmış hidroksiapatit (HAp) antibakteriyel biyoseramik tozların yapısal özellikleri

- Projenin bu bölümünde elde edilen sonuçlar genel olarak şu şekilde özetlenmiştir. HAp-gümüş kompozit malzemeler daha önceki dönemlerde gümüşün sol-jel metodu ile üretilmesinden kazanılan deneyim ve bilginin HAp üretim prosesi ile birleştirilmesi sayesinde başarı ile toz formunda sentezlenmiştir. Bu tozun antibakteriyel özellik göstermesi beklenmektedir.

- HAp kristallerinin 80 °C'lik ısıtılma işlemi sonunda oluştuğu gözlemlenmiştir. Buna karşılık metalik gümüşün varlığı ancak 800 °C'lik ısıtılma işlemi sonunda gözlemlenebilmiştir.
- XRD ve SEM sonuçlarına göre 800 °C'lik ısıtılma işlemi sonunda HAp topraklarının büyümesi ve kristalleşmenin artmasına yönelik bulgular saptanmıştır.

3.5 Öneriler

Bu çalışma ile kataliz türü gibi başlangıç sol-jel proses parametrelerinin değiştirilmesi ile mikroyapısal olarak farklı (mikroporoz ve mesoporoz) özelliğe sahip silika matris modelleri oluşturulmuştur. Mikroyapıda elde edilen değişimin, ısıtılma işlemi sonucunda metalik gümüş parçacık boyutu ve dağılımında farklılığa neden olduğu bulunmuştur. Silika matris mikroyapısında oluşan farklılıktan kaynaklanan gümüşün tane boyutu ve dağılımındaki bu değişim antibakteriyel performans ve zamana bağlı olarak gümüş salınım miktarının farklılaşmasına sebebiyet vermektedir. Kataliz türünün yanı sıra, diğer sol-jel parametrelerinin değişimi ile ($H_2O/TEOS$ molar oranı, kullanılan alkol çeşidi, başlangıç solüsyon tipi ve sıcaklık vb.), istenilen gümüş parçacık boyutunun ve gümüş parçacıklarının kontrollü olarak matris içerisinde dağılımının sağlandığı sistemler geliştirilebilir. Buna bağlı olarak, gümüşün yapıdan yavaş salınımını sağlayan tozlar elde edilebilir.

Ayrıca, kısmi jelleşmenin sağlandığı silika sistemlerin gümüş nitrat tuzu içeren solüsyon içinde infiltrasyonu ile yine benzer şekilde gümüş aşılınmış silika bazlı tozlar sentezlenebilir. Silika jellerin, gümüş nitrat solüsyonuna maruz bırakılma sürelerindeki farklılık ile silika yapıda oluşan metalik gümüş oluşum mekanizması ve gümüş parçacık boyutu değiştirilerek, tozların antibakteriyel özelliğine etkide bulunabilir.

Gümüş aşılınmış silika tozların sentezlenmesi esnasında, elde edilen proses parametreleri, HAp üretim solüsyonları ile birleştirilerek, HAp-gümüş nanokompozit yapıları toz formunda sentezlenmiştir. Böylece kemik ile fiziksel ve kimyasal açıdan benzer HAp yapıları antibakteriyel özellik kazandırılarak, biyoyumluluğun artışı beklenmektedir. Ek olarak, HAp-gümüş nanokompozitlerin, antibakteriyel ve biyoyumluluğu artırıcı kaplama olarak titanyum gibi implantlara uygulanacağı göz önüne alınarak kaplamanın metal implanta bağlanmasını iyileştirilmesi yönünde, HAp-gümüş nanokompozit üretimi esnasında hazırlanan solüsyona TiO_2 başlangıç solüsyonun ilavesi ile mümkün olabilir.

BÖLÜM 4

Gümüş aşılanmış cam üstü antibakteriyel kaplamaların üretim süreçleri ve mikroyapı/performans belirleme çalışmaları

4.1 Özet ve genel bilgilendirme

Projenin bu bölümünde, daha önceki çalışmalarda optimize edilen gümüş aşılanmış silika sol formülasyonlarından faydalanılarak, cam altıklara kaplama uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Genel olarak bu kapsamda

- i. Cam üstü kaplamalar ve
- ii. Silika ara katmanlı cam üstü kaplamalar

olmak üzere iki farklı kaplama sistemi incelenmiştir.

Her iki sistemde elde edilen kaplamaların, yapısal karakterizasyonları SEM, EDX, XRD, UV-vis, XPS, AFM yardımı ile belirlendikten sonra, numunelerin antibakteriyel performansları ve değişik kimyasal ortamlara karşı yapısal ve fonksiyonel dayanımları incelenmiştir. Bu bölümde yapılan çalışmaların bir kısmı “*Effect of calcination on microstructure and antibacterial properties of silver containing silica coatings*” başlığıyla (bknz Ek 5) Journal of Sol-Gel Science and Technology dergisine yakın zamanda sunulmuş olup değerlendirme aşamasındadır.

4.1.1 Cam altıklara uygulanan antibakteriyel kaplamalar

Bu sitemlerde, gümüş içeren silika kaplamalar direk olarak temizlenmiş cam yüzeylere uygulanmıştır. İlk olarak, kaplama yüzeyinin homojenliğini ve sürekliliğini belirleyen, kurutma koşulları belirlenip, sürekli ve althğa tutunma özelliği optimize edilmiş kaplama üretim süreç parametreleri belirlenmiştir. Kaplama homojenliği ve sürekliliği, sol-jel üretim parametrelerinin optimizasyonu ile sağlandıktan sonra, kaplama katman sayısının ve kalsinasyon sıcaklığının, kaplamanın yapısal, fiziksel ve final performans özelliklerine olan etkisi iki farklı sol formülasyonu için belirlenmeye çalışılmıştır. Bu sol formülasyonlarının arasındaki fark alüminyum nitrat non hidrat bileşiğinin bulunmasıdır. Direk olarak cam üstüne uygulanan kaplama çalışmalarını iki alt kısımda toplayabiliriz.

i. Gümüş aşılanmış silika esaslı kaplamalar: Bu bölümde hazırlanan kaplamalar alüminyum nitrat bileşiği içermemektedir. Kaplama solüsyonu, gümüş nitrat bileşiğinin başlangıç silika solüne ilavesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan kaplamalar farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, yapısal ve performans özellikleri belirlenmiştir. Aşılanan gümüşün parçacık boyutunun, kimyasal durumunun ve metalik forma geçişinin, sıcaklıkla olan değişimi ve gerçekleşen bu değişimlerin performans özelliklerine (antibakteriyel, kimyasal dayanıklılık) olan etkisi araştırılmıştır.

ii. **Alüminyum ihtiva eden, (Al/Ag=1 ve Al/Ag=2 molar oranına sahip) gümüş aşılınmış silika esaslı kaplamalar:** Alüminyum ihtiva eden, Al/Ag=1 ve Al/Ag=2 molar oranına sahip kaplamaların üretilip, bunların yapısal ve performans karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Alüminyum nitrat non hidrat bileşiğinin, başlangıç solüsyonuna ilavesinin iki temel nedeni vardır. Bunlardan *ilki*, ısıtılma işlemi sonucunda oluşan kaplama renk değişimlerinin kontrol edilmesini sağlamak, *ikincisi* ise üretilen kaplamaların değişik pH ortamlarına karşı kimyasal dayanıklılığını arttırmaktır. Alüminyum içeren kaplamalarda, renk değişiminin ana nedeni olan gümüşün kimyasal durumunun (metalik-Ag⁰ ya da iyonik durumda bulunması) belirlenmesi ve cam altlığına difüzyonu analitik karakterizasyon metodları ile belirlenmiştir. Ek olarak, alüminyum nitrat ilavesi ile, kaplamanın farklı pH ortamlarına karşı dayanımındaki değişimi tespiti için kimyasal dayanıklılık testleri uygulanmıştır.

4.1.2 Silika ara katmanlı cam altlıklar üstüne yapılan gümüş aşılınmış silika esaslı kaplamalar

Bu kaplama türünde ise gümüş ihtiva eden antibakteriyel kaplama, daha önce saf silikayla kaplanmış olan cam altlıklara uygulanmıştır. Buradaki amaç, silika ara katmanının bariyer işlevi göstererek, ısıtılma işlemi sonucu yüzeyde bulunan gümüşün cam altlığına doğru olan difüzyonunu kısıtlamak/engellemektir. Böylelikle gümüşün difüzyonunun daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlayarak, yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon edilerek dayanıklılığı artırılan kaplamaların oluşturulmasına çalışılmıştır. Cam üstüne önce 1-kat ve 3-kat silika kaplandıktan sonra, farklı katman sayısına sahip gümüş ihtiva eden antibakteriyel kaplamalar ara katman ihtiva eden kaplamalara uygulanmıştır. Silika kaplama üstüne yapılan antibakteriyel kaplamalarda, gümüşün difüzyonunun daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini ispatlamak için antibakteriyel testler yapılmıştır.

4.2 Deneysel gereç ve yöntemler

4.2.1 Kaplama solüsyonlarının hazırlanması ve kaplama işlemleri

Cam altlıkların kaplanması aşamasında iki farklı solüsyonu uygulanmıştır. Bunlardan biri Al/Ag=0 molar oranına, diğeri ise Al/Ag=1 ve 2 molar oranına sahiptir. İki solüsyon arasındaki tek fark (AlNO₃)₃.9H₂O bileşiğinin AgNO₃ tuzuyla birlikte solüsyona ilavesidir. Alüminyum nitrat bileşiğinin ilave edilmesinin nedeni, metalik gümüşten kaynaklanan renklenmeyi gidermek ve kaplamadaki gümüşün kimyasal dayanıklılığına olan etkisini incelemektir. Her iki solüsyonun aynı [AgNO₃]/[TEOS]= 0.015 molar oranına sahiptir. Ayrıca, silika bariyer ara katmanlı kaplama sistemlerine yönelik yapılan çalışmalarda kullanılmak üzere, gümüş içermeyen silika solüsyonları hazırlanmıştır.

Gümüş ihtiva eden kaplama solüsyonunun hazırlanması: Antibakteriyel kaplama solüsyonunun hazırlanmasında tetraetilortosilikat (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, Aldrich), gümüş nitrat (AgNO₃, Aldrich), etanol (C₂H₅OH, Merck) ve damıtılmış (DI) su kullanılmıştır. [AgNO₃]/[TEOS] molar oranı 0.015 olarak belirlendi. İlk olarak ihtiyaç olan miktarda AgNO₃ damıtılmış su içerisinde çözündürüldü. Bu işlemden sonra 0.1M HNO₃ ve etanolün yarısı çözeltiye eklendi. Bu karışım oda sıcaklığında 20 dakika boyunca A çözeltisini hazırlamak için karıştırıldı. Diğer beherde ise TEOS ve etanolün kalan kısmı B çözeltisini hazırlamak için 20 dakika

kariştırıldı. Bu işlemlerden sonra A çözeltisi B çözeltisine karişma esnasında yavaşça ilave edildi. Kariştırma sonunda elde edilen pH değeri 2.5'dir.

Al-katkılı gümüş ihtiva eden kaplama solüsyonunun hazırlanması: Al/Ag=0 solüsyonlarının hazırlanmasından farklı olarak solüsyon A' yı elde etmek için yeterli miktarda alüminyum nitrat non hidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) ilavesidir. Diğer tüm üretim süreç detayları ve molar oranları Al/Ag=0 molar orana sahip solün hazırlanması ile aynıdır.

Silika ara katman kaplama solüsyonunun hazırlanması: Silika solüsyonunun hazırlama prosesinin gümüş ihtiva eden antibakteriyel solüsyondan tek farkı, gümüş nitrat bileşiğinin solüsyon A' ya ilave edilmemesidir. Gümüş içermeyen bu solüsyonların hazırlanması esnasında kullanılan molar oranlar, kariştırma süreleri antibakteriyel sol ile tamamen benzerlik göstermektedir.

Tablo 4.1'de her üç tip solüsyonun hazırlanmasında kullanılan molar oranlar ve üretim süreç detayları yer almaktadır. Kaplama işlemi uygulanmadan önce, hazırlanan solüsyonlar farklı süreler boyunca yaşlandırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Farklı yaşlandırma süresinin, kaplamanın homojenliğine ve morfolojisine etkide bulunduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.1 Cam altlıkların kaplanmasında kullanılan gümüş aşılanmış silika esaslı solüsyonların formülasyonları

Antibakteriyel kaplama solüsyonu(Al/Ag=0)	[AgNO₃]/[TEOS] = 0.015
Formülasyon	TEOS:AgNO ₃ :C ₂ H ₅ OH:H ₂ O:HNO ₃
(Molar oran)	1:0.015:2:8:0.015
Jelleşme süresi	4-5 gün
Antibakteriyel kaplama solüsyonu(Al/Ag=1)	[AgNO₃]/[TEOS] = 0.015
Formülasyon	TEOS:AgNO ₃ :(AlNO ₃) ₃ ·9H ₂ O:(NH ₄) ₂ PO ₄ :C ₂ H ₅ OH:H ₂ O:HNO ₃
(Molar oran)	1:0.015:0.015: 0.2:3:12.4:0.015
Jelleşme süresi	4-5 gün
Silika kaplama solüsyonu	[AgNO₃]/[TEOS] = 0
Formülasyon	TEOS:AgNO ₃ :C ₂ H ₅ OH:H ₂ O:HNO ₃
(Molar oran)	1:0:2:8:0.015
Jelleşme süresi	7-8 gün

4.2.2 Cam altlıkların temizlenme işlemleri ve kaplamaların cam yüzeylere uygulanması

Kaplamaların uygulanmasında döndürme ile kaplama yöntemi kullanılmıştır. 7x2.5 cm boyutundaki cam altlıklara, kaplama işleminde önce kimyasal temizleme işlemi uygulanmıştır. Temizleme işlemi için ilk önce cam altlıklar 5 % ağ. NaOH (Riedel, 99%) içeren solüsyonun içinde, daha sonra ise 1 % ağ. HCl (Merck, 37%) içeren solüsyon içinde 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Bu iki işlem arasında cam altlıklar damıtılmış su ile 15 dakika boyunca aynı şekilde yıkanmıştır. En son aşamada ise ultrasonik temizleyicide etil alkol ile yüzey işlemine tabi tutularak, 50-60 °C'de 1-2 dakika boyunca kurutulmuştur. Kurutulan cam altlıklardan, kaplama işleminde kullanılmak üzere 2.5x2.5 cm'lik numuneler kesilmiştir. Takibinde, küçük parçalara bölünmüş ve temizlenmiş cam altlıklar önceden hazırlanmış sol ile döndürme metodu ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi iki basamaktan oluşmaktadır; ilk aşama 2600 rpm'de 30 saniye, ikinci aşama ise 1000 rpm'de 15 saniye döndürme sürecinden oluşmaktadır. Kaplanan cam altlıklardan bir kısmına herhangi bir ısı işlem uygulanmamıştır. Kaplanan altlıkların bir kısmı ise 300 °C, 500 °C ve 700 °C' de

2 saat boyunca ısı işleme maruz bırakılmıştır. Cam altlıkların bir bölümü ise değişik sayılarda kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Birden fazla sayıda kaplama işlemi uygulanan cam altlıklara ara basamaklarda üç farklı kurutma işlemi uygulanmıştır:

1. 6 saat süresi boyunca açık havada kurutma işlemi,
2. 100 °C' de 1 saatlik ısı işlem,
3. 70 °C'de 1.5 dakika süresince sıcak hava işlemi,

Farklı kurutma işlemleri optimum, homojen, sürekli ve çatlaksız kaplama morfolojisinin üretimi için proses parametrelerini belirlemeye yönelik olarak yapılmıştır

4.2.3 Kimyasal dayanıklılık testleri

Kaplamada bulunan gümüşün ve silika matrisin üç farklı kimyasal ortamda;

- i.* asidik (pH=3, HCl çözeltisi)
- ii.* nötral (pH=7, damıtılmış su)
- iii.* bazik (pH=10, NH₄OH çözeltisi)

zamana bağlı olarak kimyasal dayanıklılıkları incelenmiştir. İlk olarak alüminyumun kimyasal dayanıklılığa olan etkisini incelemek için Al/Ag=0 ve 1 molar oranına sahip solüsyonlar ile 1 ve 3-kat kaplanıp değişik sıcaklıklarda (500 °C ve 700 °C) ısı işleme tabi tutulmuş cam altlıklar kullanılmıştır. pH=3 solüsyonunun hazırlanmasında 12 M HCl (37%, Merck), pH=10 solüsyonunun hazırlanmasında ise 15 M NH₄OH (Riedel, 99%) kullanılmıştır. Değişik kaplama sayısına ve ısı işlem sıcaklığına sahip altlıklar, 1, 3, 7 gün boyunca değişik pH'lara sahip solüsyonların içinde kimyasal atağa maruz bırakılmışlardır. Ayrıca kaplama sayısı ve kalsinasyon sıcaklığı ile kimyasal dayanımın nasıl değiştiğini anlamak için, farklı kaplama sayısı ve ısı işlem sıcaklığına sahip cam altlıklar, pH=3, 5.5 ve 10 solüsyonlarında üç gün bekletildikten sonra antibakteriyel performans testine tabi tutulmuşlardır. Farklı pH değerine sahip solüsyonlara maruz bırakılan kaplamalarda, antibakteriyel özelliğin korunurluluğunun sağlanması, kimyasal dayanıklılığında belirtisi olarak değerlendirilmiştir.

4.2.4 Antibakteriyel aktivite testleri

Yapısal ve kimyasal karakterizasyonu tamamlanan kaplamaların, kimyasal ortama maruz bırakılmadan önce ve sonra, antibakteriyel performans testleri yapılmış ve bulunan sonuçlar, malzeme karakterizasyon sonuçları ile ilişkilendirilmiştir. Yapılan antibakteriyel testlerde hastane bakterisi olarak da bilinen *Staphylococcus Aureus* ve *E. coli* bakterisi ve yöntem olarakta *diffusion assay metodu* kullanılmıştır. Referans biyosit olarak ise CIP (Ciproxin) antibiyotik kullanılmıştır. Bu çalışmalar ODTÜ bünyesindeki Sağlık ve Rehberlik Merkezi Mikrobiyoloji Laboratuvarında uzmanlar yardımıyla, standart protokoller uygulanarak, projede araştırmacı olan doktora öğrencisi Betül Akköprü tarafından gerçekleştirilmiştir.

Agar hazırlanması: Kullanılan bakterinin çeşidine göre iki tip agar hazırlanmıştır. Bunlardan birincisi bakterinin hızla çoğalıp çok sayıda koloni içeren ortamın sağlanması için, diğeri ise bakterinin daha normal hızlarda çoğalmasını sağlayan ve antibiyotik test esnasında kullanılan agardır. *Staphylococcus Aureus* bakterisi gram pozitif olduğu için, birinci tip agar çeşidi olarak, kanlı agar (Blood Agar, Merck), ikinci tip agar çeşidi olarak ise Mueller-Hinton Agar, (Merck) kullanılmıştır. Agar hazırlanması esnasında, ilk önce bir litre suyun içinde 40 gr agar çözündürülmüş ve homojen bir şekilde karıştırılmıştır Daha sonraki aşamada ise otoklavda 3 bar basınçta, 120 °C de 30 dakika süresince kaynatılmış, kaynatılan agar-su karışımı oda

sıcaklığında, karışım sıcaklığı yaklaşık 50 °C'ye ulaşana kadar bekletilmiştir. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra, kanlı agarlar 15 mm çapındaki, Mueller-Hinton agar ise 24 mm çapındaki petri kapların 1/3'ü dolana kadar dökülmüştür. Petrilere dökülen agarlar 2-3 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra, buzdolabında (4 °C) saklanmıştır.

Bakteri kültürünün hazırlanması: Bakteri kültürünün hazırlanması esnasında, bakteriler için bol besin ihtiva eden ve hızla çoğalmalarını sağlayan kanlı agar kullanıldı. 15 mm lik petri kaplarına dökülen agarlar buzdolabından çıkartıldı. Daha önce -80 °C de dondurulan bakteriler, bir gün boyunca 37 °C de bekletildi. Daha sonraki aşamada, çözünen ve canlanan bakteriler öze yardımı ile zigzaglar çizerek, kanlı agar ihtiva eden kaplara ekildi. Özeye ortamda bulunan bakterilerin bulaşmasının engellenmesi için bakteri ekiminden önce, öze 15-20 saniye boyunca ateşe tutuldu. Kanlı agar içeren kaplara ekilen bakteriler çoğalmaları için optimum sıcaklık olan 37 °C de 48 saat süresince inkübe edildi.

Antibakteriyel testin uygulanması: Kanlı agarda 48 saat süresince çoğalan bakteri kolonisi içeren petri kaplardan, cultiplast yardımı ile alınan bakteriler Mueller-Hinton agar içeren 24 mm'lik petri kaplarının tüm kısımlarına temas edecek şekilde yaydırıldılar. Daha sonraki aşamada ise, yaklaşık 1.25x1.25 cm boyutundaki kaplamalar, kaplama yüzeyi bakterilerle temas edecek şekilde bakteri yayılan Mueller-Hinton agar üzerine yerleştirildiler. Referans malzemesi olarak kullanılan kaplanmamış cam substrat ve CIP (Cipoxin) antibiyotikte agar ihtiva eden petri kabına yerleştirildikten sonra, Mueller-Hinton agar kapları 37°C de 24 saat boyunca inkübe edilmiştir. 24 saat ve 48 saat sonra bakteri çoğalmasını engellemiş oldukları alanlar (effective inhibition zone) optik fotoğraflar yardımıyla olarak belirlenmiştir.

4.3 Bilimsel bulgular

Kaplamaların üretim süreci ve antibakteriyel fonksiyonları hakkında elde edilen sonuçları şu iki ana grup sunulmuştur.

i. Homojen, sürekli, tekrarlanabilir kaplamaların elde edilmesine yönelik sol-jel üretim süreç parametreleri

Homojen morfolojide kaplama üretimini etkileyen değişik parametreler şu faktörlerdir.

1. Yaşlandırma zamanı
2. Ara step kaplamalarda ve kalsinasyon öncesi uygulanan kurutma prosesi
3. Uygulanan kaplama sayısı

Yukarıda bahsedilen parametrelerin kaplama morfolojisine olan etkisi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDX yardımı ile belirlenmiştir.

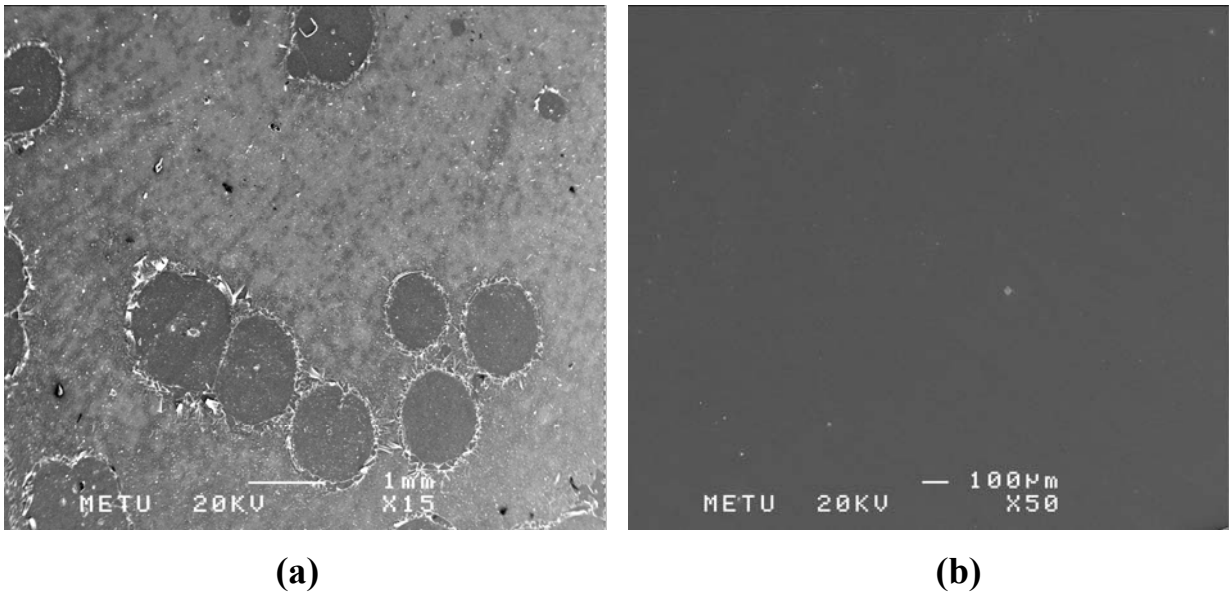
ii. Kaplamaların yapısal ve performans özelliklerinin belirlenmesi

İlk kısımda belirlenen optimize edilmiş sol-jel parametreleri kullanılarak üretilmiş kaplamaların yapısal ve fiziksel karakterizasyonu XRD, UV-vis ve XPS yardımı ile yapılmıştır. Yapısal analiz karakterizasyon yöntemleri hem direk cam üstüne direk yapılan Al/Ag=0 ve Al/Ag=1-2 molar oranlarına sahip kaplamalar için, hem de silika ara katmanlı kaplama üzerine yapılan antibakteriyel kaplamalara uygulanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ısıl işlem sıcaklığının ve kaplama sayısının, metalik gümüş oluşumuna, gümüşün kimyasal durumuna ve difüzyon davranışına, optik özelliklere, kimyasal dayanıklılığa ve antibakteriyel performansa olan etkileri incelenmiştir.

4.3.1 Homojen, sürekli, tekrarlanabilir kaplamaların elde edilmesine yönelik sol-jel üretim süreç parametreleri

4.3.1.1 Yaşlandırma zamanının kaplama morfolojisine etkisi

Hazırlanan solüsyonun kaplamanın homojenliğine ve sürekliliğine etkisinin bulunduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.1 farklı yaşlandırma sürelerine tabi tutulmuş solüsyonlarla kaplanmış cam altlıkların SEM mikrograflarını göstermektedir. Şekil 4.1’ den de görüldüğü üzere 1 saat süresince yaşlandırma işlemine tabi tutulan solüsyondan elde edilen kaplamaların kaplanmamış alanlara sahip olduğu ve bu nedenle kaplamanın homojenliğinin ve sürekliliğinin bozulmasına neden olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.1 Farklı sürelerde *a) 1 saat, b) 3 gün yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş gümüş açılanmış antibakteriyel solüsyon ile kaplanan cam altlıkların SEM mikrografları.*

Fakat üç gün boyunca yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş solüsyondan elde edilen kaplamaya bakıldığında, homojen ve daha düzgün olduğu gözlemlenmiştir. Artan yaşlandırma süresi ile daha homojen ve sürekli kaplama elde edilmesinin nedeninin sol-jel prosesi sırasında gerçekleşen hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının büyük oranda tamamlanmış olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çok kısa yaşlandırma süreleri jel oluşumu için yeterli zamanı vermemektedir ve bu yüzden dairesel kaplanmamış alanlar oluşmaktadır.

4.3.1.2 Çok katmanlı kaplamalarda ve kalsinasyon öncesi uygulanan kurutma işlemlerinin kaplama morfolojisine etkisi

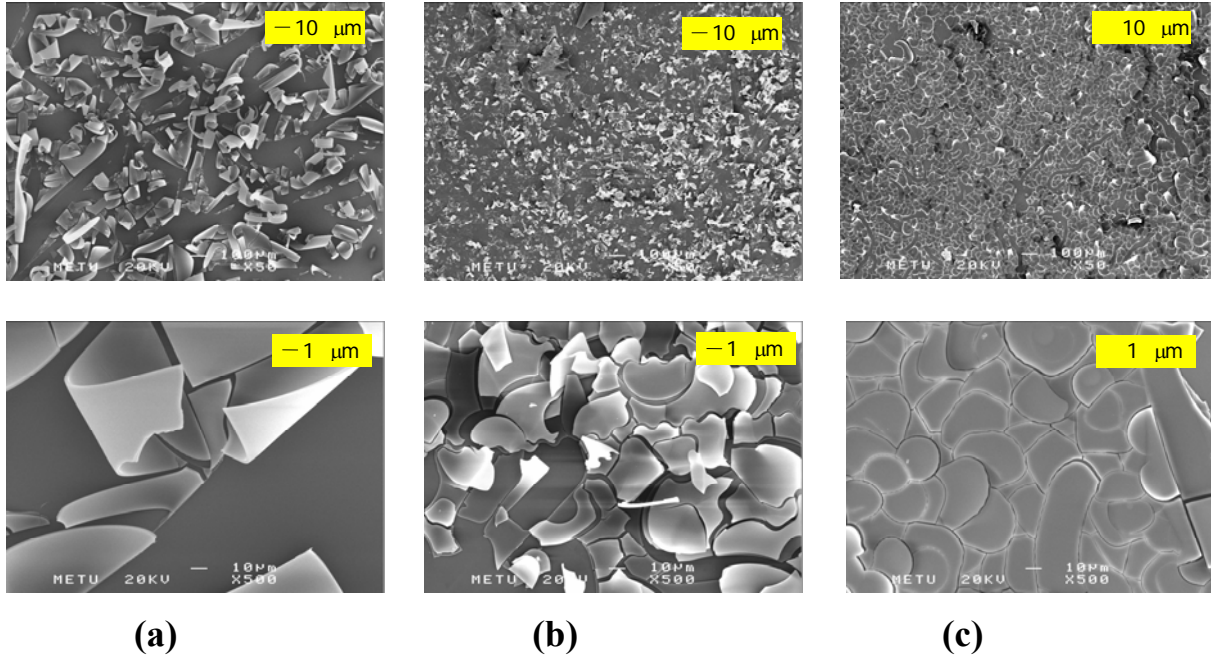
Daha öncede belirtildiği üzere, çok katmanlı kaplamalarda, üç farklı kurutma işlemi uygulanmıştır ve bunların kaplama morfolojisine olan etkisi incelenmiştir.

(i) *6 saat süresi boyunca açık havada kurutma işlemi:* Şekil 4.2a, 6 saat süresince açık havada kurutma işlemine maruz bırakılan kaplamanın değişik büyütmelerdeki SEM fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 4.2 ‘den görüldüğü üzere, açık havada yapılan kurutma işlemi kaplamanın cam altlıktan ayrılmasına ve bazı kaplanmamış bölgelerin kalmasına neden olmaktadır. Kurutma esnasında kaplama yüzeyinden su ve etanolun sistemden buharlaşması, yüzey geriliminde artışa neden olmaktadır. Yüzey gerilimindeki bu artış, yerçekimi kuvveti

ile dengelenemediği için, kaplama yüzeyinde çatlak oluşumları ve kaplamanın altlıktan ayrılması gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır.

(ii) *100 °C’ de 1 saatlik kurutma işlemi:* Şekil 4.2b kaplama işleminden sonra kurutma prosesi olarak 100 °C de 1 saatlik işlem görmüş altlığın SEM mikrografını göstermektedir. Şekil 4.2b’ den görüldüğü üzere bu tip kurutma işlemi uygulanarak kaplamanın morfolojisinde ciddi bir iyileşme elde edilmiştir. Bu tip kurutma işmi sonucunda kaplamanın cam altlıktan kalkması ile ilgili problemler ortadan kaldırılmıştır. Fakat Şekil 4.2b ’ den görüldüğü gibi, altlık üzerindeki bazı alanların hala kaplanmadığı gözlemlenmiştir.

(iii) *70 °C’ de 1.5 dakika süresince sıcak hava ile kurutma:* En etkin ve verimli kurutma 70 °C’de 1.5 dakikalık kurutmaya sağlanmıştır. Şekil 4.2c bu tip kurutma işlemi uygulanmış kaplamaların farklı büyütme ölçeklerindeki SEM mikrograflarını göstermektedir. Şekil 4.2c’ den görüldüğü üzere, 70 °C’de 1.5 dakika süresince sıcak hava işlemine maruz bırakılan kaplamaların homojen ve sürekli olduğu gözlemlenmiştir. Kurutma süresinin çok kısa olmasından dolayı, kaplama yüzeyinden oluşan etanol ve su buharlaşması sınırlıdır ve kaplama kurutma işlemi sonrası hala yarı jel halinde olduğu için homojen ve sürekli kaplamalar oluşturulabilmektedir.



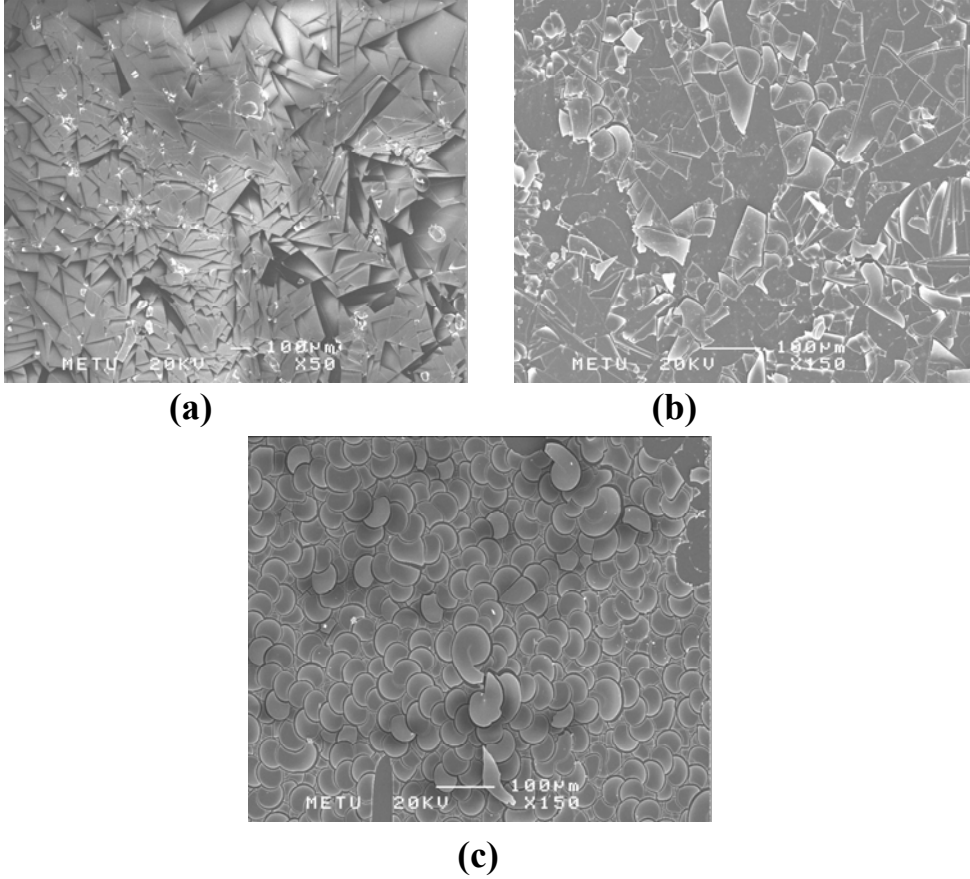
Şekil 4.2 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra, farklı kurutma işlemlerine **a)** 6 saat açık havada kurutma, **b)** 100 °C de 1 saat kurutma **c)** 1.5 dakika süresince 70 °C’de kurutma, maruz bırakılan kaplamaların SEM mikrografları.

Üç farklı kurutma işleminden kaplama morfolojisi ve sürekliliği açısından en iyi sonucu 70 °C’de 1.5 dakika süresince sıcak hava ile kurutma işlemi vermiştir. Bu yüzden hem Al/Ag=0 , hem de Al/Ag=1 ve 2 molar oranları ihtiva eden kaplamaların üretimi esnasında 70 °C’de 1.5 dakika süresince sıcak hava işlemi, tüm proje boyunca standart kurutma işlemi olarak uygulanmıştır.

4.3.1.3 Uygulanan kaplama sayısının kaplama morfolojisine etkisi

Kaplama morfolojisini optimize etmek için değerlendirilen diğer bir parametre ise kaplama sayısıdır. Şekil 4.3 değişik sayılarda kaplama işlemine tabi tutulmuş altlıkların SEM

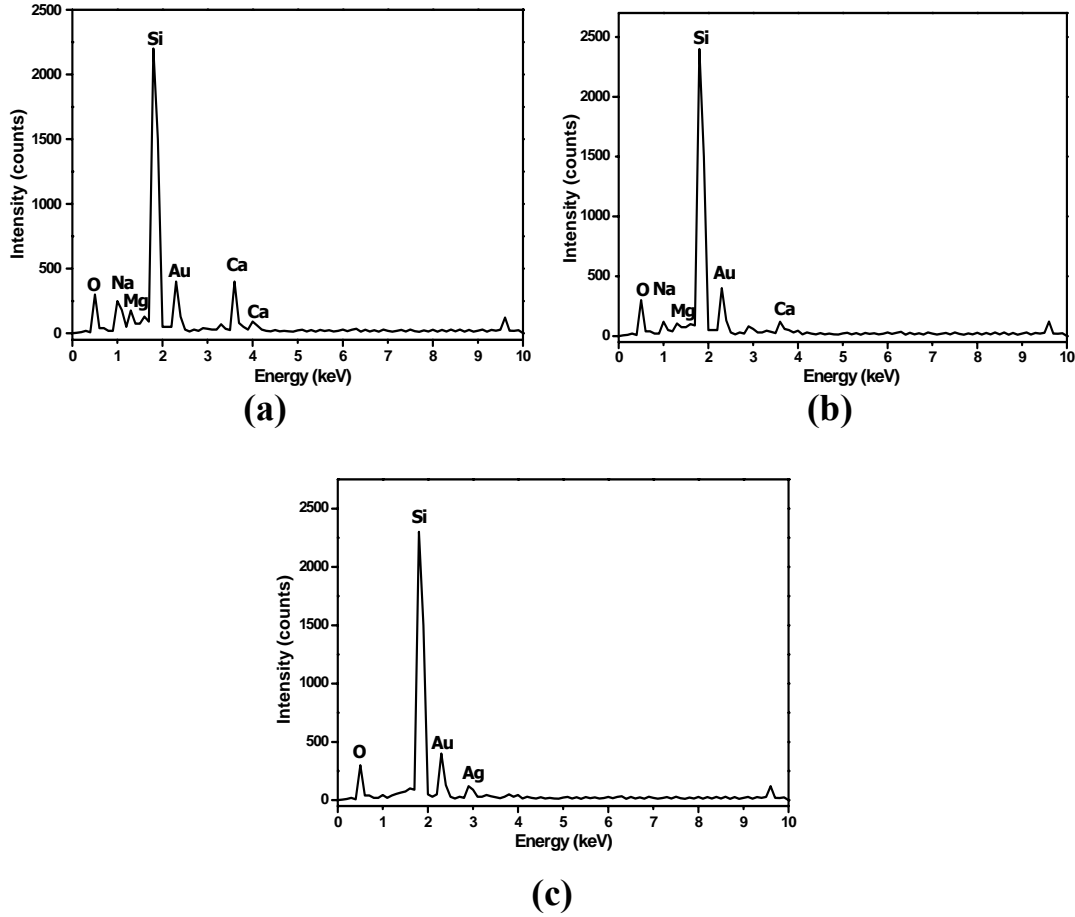
mikrograflarını göstermektedir. Şekil 4.3' den de görüldüğü üzere kaplama sayısı arttıkça, kaplama daha sürekli ve homojen hale gelmektedir ve kaplanmamış alan miktarı azalmaktadır. Şekil 4.3' den bulunan diğer bir olgu ise, kaplama sayısı arttıkça, kaplamayı oluşturan tanelerin köşeleri yuvarlaklaşmaktadır.



Şekil 4.3 Gümüş aşılantı antibakteriyel solüsyon ile farklı kaplama sayılarında, **a)** 1-kat, **b)** 3-kat, **c)** 5-kat kaplanan cam altlıkların SEM mikrografları.

Farklı sayılardaki kaplamaların SEM sonuçları EDX analiz sonuçları ile desteklenmektedir. Şekil 4.4 farklı sayılarda kaplanmış cam altlıkların EDX sonuçlarını göstermektedir.

Bir kat kaplama sonucunda Na/Si oranı 14.3 olarak saptanmıştır ve kaplama sayısı arttıkça bu oran düşmüştür. Beş kat kaplama sonunda Na/Si oranı yaklaşık sıfır olarak bulunmuştur. Kaplama sayısı arttıkça, camdan gelen sodyum miktarının azalması, cam altlığın homojen ve sürekli bir şekilde kaplanabildiğini göstermektedir. Sonuç olarak, kaplamanın çok katlı olması halinde kaplamanın homojenliğinin arttığı ve cam altlık üzerinde kaplanmayan bölgelerin azaldığı bulunmuştur.



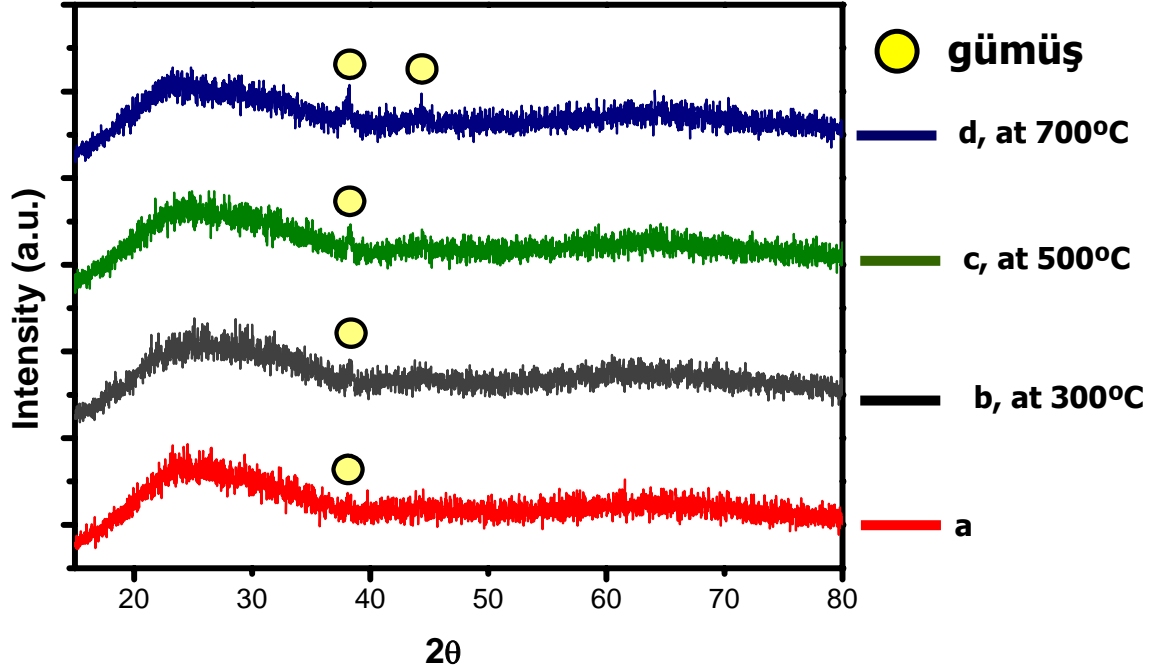
Şekil 4.4 Gümüş aşılantılmış antibakteriyel solüsyon ile farklı kaplama sayılarında, **a)** 1-kat, **b)** 3-kat ve **c)** 5-kat kaplanan cam altlıkların EDX spektralleri.

4.3.2 Kaplamaların yapısal ve performans özelliklerinin belirlenmesi

Daha önceki bölümlerde, direk cam altlık üstüne ve silika ara katmalı kaplama üzerine uygulanan antibakteriyel kaplamalar olmak üzere iki ana gruba ayrılan numunelerin yapısal ve fiziksel özellikleri, UV-vis, XRD, XPS, AFM karakterizasyon metotları ile belirlenmiştir. Yapısal özellikleri belirlenen kaplamaların performans özelliklerini anlamak için kimyasal dayanıklılık ve antibakteriyel özellik testleri uygulanmıştır. İki farklı kimyasal kompozisyonda ($Al/Ag=0$ ve $Al/Ag=1-2$) hazırlanan solüsyon ile oluşturulan kaplamaların yapısal ve performans özellikleri, kaplama sayısı ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir.

4.3.2.1 Gümüş aşılantılmış silika bazlı kaplamaların mikroyapısal ve fiziksel özellikleri

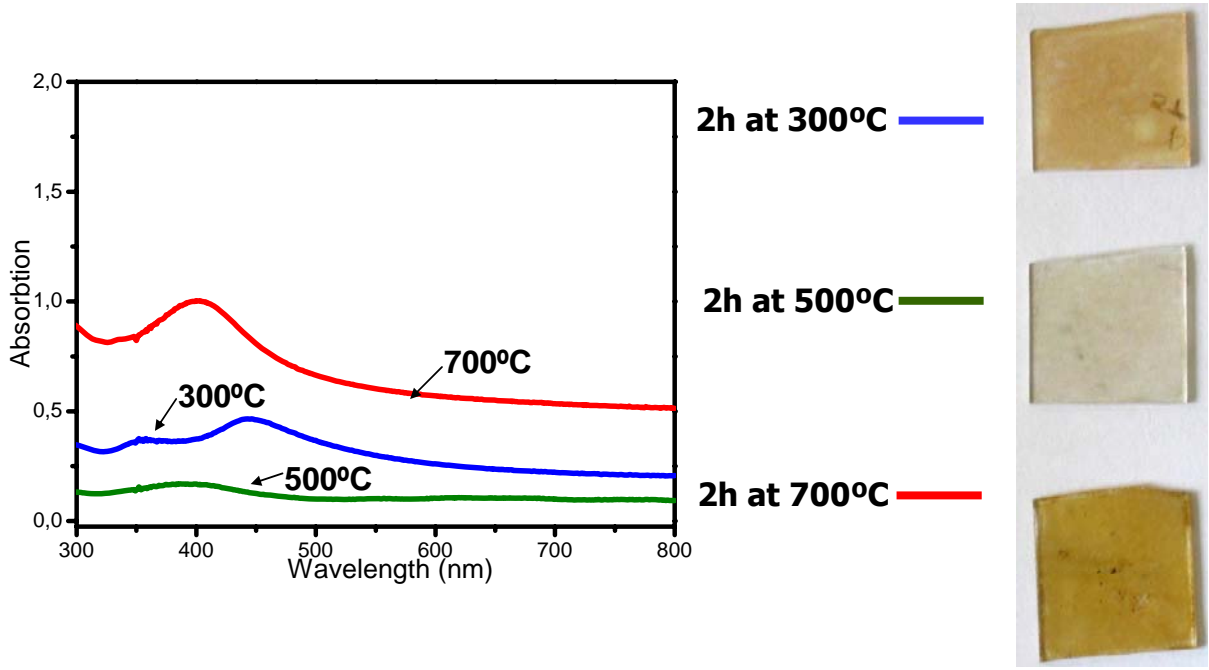
XRD analiz sonuçları: Bu inceleme ile kaplamalarda gümüş ve silika matrisin hangi fazda oldukları tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.5 $Al/Ag=0$ molar oranına sahip solüsyon ile “üç kez kaplanmış” ve değişik sıcaklıklarda ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) ısıl işlem görmüş altlıkların XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.5’ den görüldüğü üzere metalik gümüş nanoparçacıklarının oluşumu, gümüşün en şiddetli saçınımı $2\theta=32^{\circ}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de gerçekleştirilen ısıl işlem sonucunda gözlemlenmiştir ve sıcaklık artışı ile birlikte gümüş saçınımlarının şiddetinde artış gözlemlenmiştir. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ lik ısıl işlem sonunda metalik gümüşe ait birden fazla saçınım $2\theta=44^{\circ}$ rastlanmıştır. Bu, daha fazla miktarda gümüşün metalik forma geçtiğini göstermektedir. Kaplamada bulunan silikanın kristalleşmesine dair herhangi bir saçınım rastlanmamıştır.



Şekil 4.5 Gümüş aşılantı antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında **a)** 100 °C, **b)** 300 °C, **c)** 500 °C ve **d)** 700 °C, 2 saat süresince ısıtılma işlemine tabi tutulan cam altlıkların XRD analiz sonuçları.

Takip eden XPS sonuçlarına göre, gümüş varlığı, kaplandıktan sonra herhangi bir ısıtılma işlemine maruz kalmayan kaplamalar için ispatlanmıştır. XRD analizlerinde, bu numunelerde gümüşe ait saçılımın çıkmaması, amorf silika saçılımından kaynaklanan çok geniş peakden dolayı veya kaplamada gümüş kolloidal metalik bulunmaması veya x-ray cihazının hassasiyet limitlerinin altında olmasından kaynaklanabilmektedir. Metalik gümüşün ısıtılma işlemi sonrası oluşum mekanizmasını açıklamaya yönelik literatürde çeşitli araştırmalar yer almaktadır (Hinsch ve ark., 1992; De ve ark., 1996). Kalsinasyon işlemi sırasında, sol içerisinde yer alan gümüş nitrat (AgNO_3), ayrışarak gümüş ve nitrat iyonlarını oluşturmaktadır ve nitrat iyonu ısıtılma işlemi etkisi ile sistemden buharlaşmaktadır. Gümüş iyonunun metalik forma indirgenmesini açıklayan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar, gümüş iyonunun metalik forma geçişini, gümüş iyonu ve hidroliz olmuş silika ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) ile arasında gelişen katyon değişimi ile açıklarken (Allen ve ark., 1971; Bansal ve ark., 1990; Kim ve ark., 2007) bazıları ise, hidroliz ve yoğunlaşma esnasında oluşan alkol radikallerinin indirgenmesi ile açıklamaktadır (Wu ve ark., 2000).

Kaplamaların optik özellikleri: Al/Ag=0 molar oranına sahip kaplamaların optik özellikleri UV-vis cihazı yardımı ile belirlenmiştir. Şekil 4.6 değişik sıcaklıklarda (300 °C, 500 °C ve 700 °C) ısıtılma işlemi görmüş kaplamaların fotoğraflarını ve UV-vis analiz sonuçlarını göstermektedir. Kaplamalara uygulanan ısıtılma işlemi sonucunda, optik özelliklerinde değişim gözlemlenmiştir. ısıtılma işlemi sıcaklığı ile değişen surface plasmon resonance (SPR) peak pozisyonu gümüş tane boyutu ve dağılımı ile ilişkilendirilebilmektedir. Şekil 4. 6'dan görüldüğü gibi, 300 °C de ısıtılma işlemi sonunda kaplamanın rengi açık sarıdır ve 500 °C lik ısıtılma işlemi sonunda kaplamanın rengi



Şekil 4.6 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında **a)** 300 °C, **b)** 500 °C, **c)** 700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların UV-vis spektralleri ve optik fotoğrafları.

transparan hale gelmektedir. Fakat 700 °C lik ısıtılma sonunda kaplama yeniden koyu sarı rengini almaktadır. Kaplamaların fotoğraflarından alınan bu bilgiler, UV-vis sonuçları ile örtüşmektedir. Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere, 500 °C lik ısıtılma sonunda gümüşün SPR absorpsiyon bandının (412 nm) şiddetinde önemli bir azalma gözlemlenmiştir. Kaplamaların 300 °C-500 °C'lik ısıtılma sıcaklığı aralığında optik özelliklerinde gerçekleşen bu ani değişimi, 300 °C ısıtılma sonunda oluşan bazı metalik gümüş nanoparçacıklarının oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu amaç doğrultusunda, gümüş nanoparçacıklarının her iki sıcaklık sonundaki kimyasal durumu XPS analizi ile belirlenmiştir ve UV-vis analiz sonuçlarına paralellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

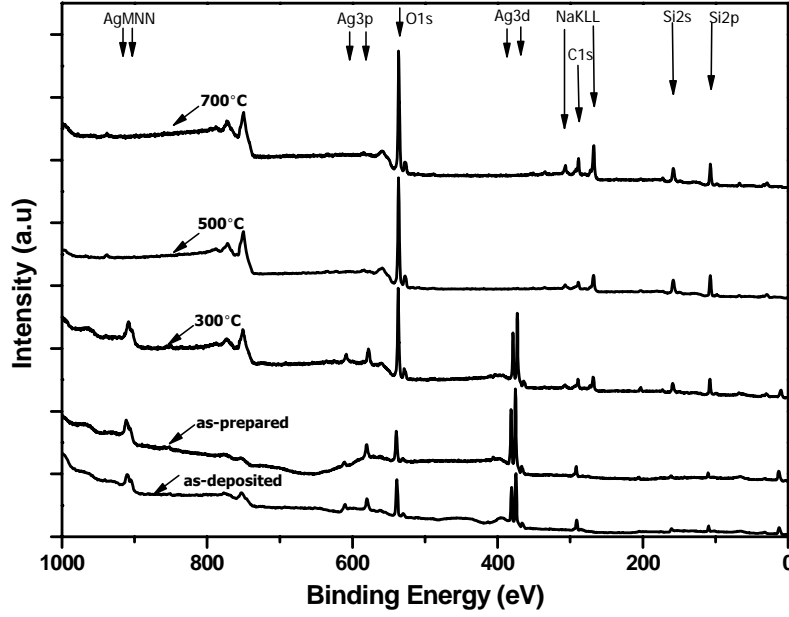
UV-vis analiz sonuçlarından çıkarılan diğer bir bulgu ise, 300 °C lik ısıtılma sonunda gümüşün iki farklı band aralığında absorpsiyon peakinin bulunmasıdır. Bu peaklerden birisi 350 nm diğeri ise 450 nm band aralığında bulunmaktadır. 300 °C sonrası oluşan ikinci peak, bazı araştırmacılar tarafından, farklı büyüklükte atomik gümüş clusterlarından dolayı oluşması şeklinde yorumlanır iken (Ahmed ve ark., 1995; De ve ark., 1996), bazıları ise gümüşün morfolojik olarak farklılaşmasından dolayı kaynaklandığını düşünmektedirler (Kelly ve ark., 2003; Link ve ark., 2000). Bizim sistemimiz için ilk olasılık daha anlamlı görünmektedir. Çünkü, 300 °C sonrası görülen bu absorpsiyon bandı, 500 °C'de yapılan ısıtılma sonucunda yok olmaktadır. 300 °C sonrası oluşan küçük boyutdaki atomik clusterların, 500 °C de yapılan ısıtılma sonrası daha büyük gümüş parçacıklarına aglomere ettiği ve bir kimyasal değişime uğradığı düşünülmektedir. Bu düşünce, kalsinasyon sıcaklığındaki artış sonucu termokromik etkinin oluşması (renklenme ve açılma) ile açığa çıkmıştır. 300°C sonucu oluşan açık sarı renk, metalik gümüş oluşumunun kanıtıdır (De ve ark., 1996; Mennig ve ark., 1997; Kawashita ve ark., 2000). Fakat elde edilen bu sarı renk, 500 °C'de gerçekleştirilen ısıtılma sonrası yok olmaktadır ve kaplama transparan hale gelmektedir. Bu renk değişimi geri dönüştürülebilir olup, 700 °C ısıtılma sonrası, kaplamanın rengi tekrar koyu sarı rengini almaktadır. Bu olay, benzer sistemler için literatürde yer almaktadır ve bazı

araştırmacılar tarafından gümüş parçacıklarının topaklanması ve topakların çözülmesi ile ilişkilendirilirken, (Ritzer ve ark., 1997), bazıları tarafından ise gümüşün oksitlenmesi ve indirgenmesi ile ilişkilendirilmiştir.

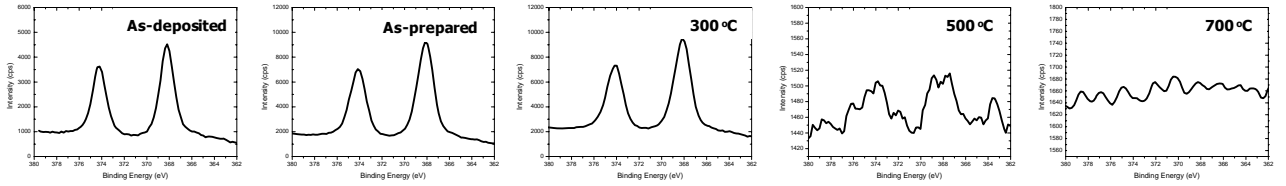
350 nm’de yer alan peak oluşan çok küçük gümüş kolloidlerinden gelen absorpsiyondur. 450 nm de yer alan peak ise gümüşün surface plasmon bandı (412 nm) ile ilgilidir. Fakat 450 nm de yer alan peak gümüşün surface plasmon bandının yüksek dalga boylarına doğru kaymış halidir. Bu gümüş parçacıklarının çok geniş tane boyutu aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Özet olarak, 300 °C lik ısı işlem sonucunda gümüş parçacıkları içerisinde oligomerler (gümüş kolloidleri) bulunmaktadır ve genel olarak gümüş parçacıkları büyüklük aralığı homojen bir dağılıma sahip değildir. Fakat 500 °C lik ısı işlem sonunda absorpsiyon bandlarından biri kaybolmuş ve gözlemlenen tek absorpsiyon peaki yaklaşık 412 nm (surface plasmon peak) civarındadır. Bizim sistemimizdeki 500 °C ısı işlem sonrası oluşan renksizleşme, parçacık boyutuna bağlı olarak, gümüşün oksitlenmesinden dolayı oluştuğu düşünülmektedir. Metalik gümüş normalde kararlı bir yapıya sahiptir ve 200 °C üzerinde normal koşullar altında oksitlenmemektedir. Fakat yüzey enerjisi ve eğim etkisini hesaba katılarak yapılan termodinamik hesaplara göre, 3 nm’nin altındaki gümüş parçacıkları hava ortamında 200 °C üzerinde oksitlenebileceği gösterilmiştir. (Bi ve ark., 2002). Bizim sistemimizdeki 300 °C sonrası oluşan gümüş parçacıkları birçoğu bu boyutta küçük olduğu için, 500 °C de gerçekleştirilen ısı işlem sonucu oksitlenmektedir ve bunun sonucu olarak 500 °C de gerçekleştirilen ısı işlem sonrası sadece tek absorpsiyon bandı (surface plasmon resonans) bulunmaktadır. 700 °C’lik ısı işlem sonunda da, 412 nm civarında tek absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir ve 500 °C’lik ısı işlem sonunda görülen absorpsiyon bandına göre gümüşün peak şiddetinde önemli bir artış gözlemlenmiştir. Bu bize oluşan metalik gümüşün parçacık boyutunun 700 °C’de gerçekleştirilen bu ısı işlem sonucunda arttığını göstermektedir.

Kaplamaların yüzey kimyası analizleri (XPS analizleri): Gümüş aşılansız silika sol ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı sıcaklıklarda 2 saat süresince ısı işleme tabi tutulmuş numunelerin XPS analizleri yapılmıştır. XPS analizi ile kaplama yüzeyinde bulunan Ag, Si, C gibi veya ısı işlem esnasında kaplama yüzeyine difuz eden Na, Ca gibi elementlerin tayini yapılmıştır. XPS analiz sonuçları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Şekil 4.7, 3-kat kaplanmış numunelerin, ısı işlem öncesi ve farklı sıcaklıklarda yapılan ısı işlem sonrası survey yüzey taraması spektralarını göstermektedir. Detaylar ve önemli noktalar, Şekil 4.8’ de bulunan, bölgesel hassas yüzey tarama spektralarından elde edilmiştir. Tablo 4.2, yüksek çözünürlükte yapılan hassas yüzey taraması sonucu oluşturulan niceleyici analiz verilerinden elde edilen yüzey kompozisyonlarını özetlemektedir.

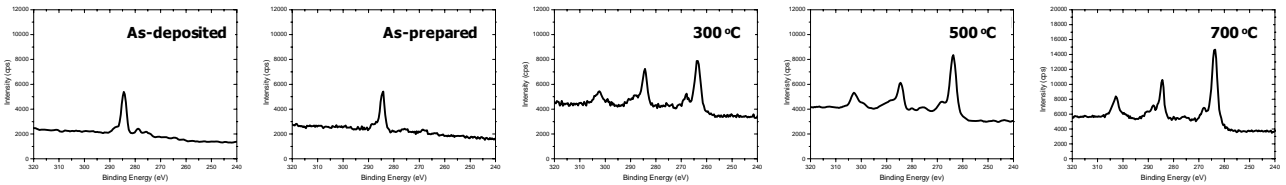
Isı işlem sıcaklığının, kaplamanın yüzeyinde bulunan gümüş miktarına ve gümüşün kimyasal durumuna olan etkisi Şekil 4.8a’da gösterilmiştir. Şekil 4.8a, 3-kat kaplanmış altlıkların ısı işlem öncesi, kurutma sonrası ve farklı sıcaklıklarda (300 °C, 500 °C ve 700 °C.) yapılan kalsinasyon işlemi sonrası, yüksek çözünürlükte yapılan tarama sonucu elde edilen Ag 3d bölgesel spektrumunu göstermektedir. Ag 3d_{5/2} and Ag 3d_{3/2} peak merkezleri sırasıyla 367.9 eV ve 374 eV’de bulunmaktadır. Isı işlem öncesi, kurutma sonrası ve 300°C de yapılan kalsinasyon sonrası elde edilen 3-kat kaplamaların yüzeyinde gümüşün varlığına rastlanmıştır. Fakat yüzey gümüş konsantrasyonunun, ısı işlem sıcaklığındaki artış ile birlikte hızla azaldığı gözlemlenmiştir. 500 °C’ de yapılan ısı işlem sonrası ikili gümüş peaklerinin şiddetinde önemli bir azalma oluşmuştur. 700 °C’de kalsinasyon edilmiş numunelerin yüksek çözünürlük taramaları esnasında, kaplama yüzeyinde gümüşün varlığına rastlanılmamıştır. Isı işlem



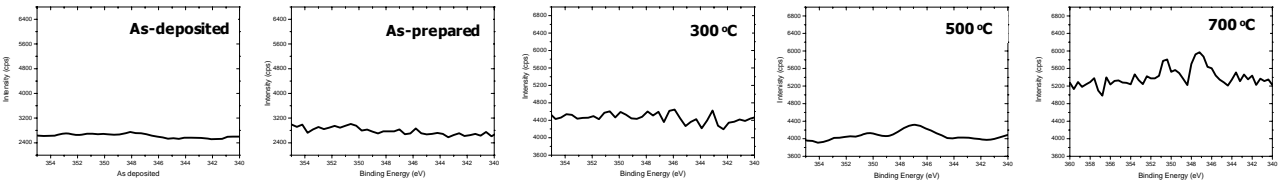
Şekil 4.7 Gümüş aşılansmış silika ile 3-kat kaplanmış numunelerin, ısıl işlem öncesi, kurutma sonrası ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen (300 °C, 500 °C ve 700 °C) kalsinasyon sonrası yüzey taraması yapılarak elde edilen XPS spectrum sonuçları. Kaplamayı oluşturan major bileşenlerin bölgesel alanları, örnekler arasındaki yüzey kompozisyon farklılıklarını anlamak için ok yardımı ile gösterilmiştir.



(a) Ag 3d



(b) Na KLL



(c) Ca 2p

Şekil 4.8 Farklı proses koşullarına tabi tutulmuş (soldan sağa: ısıl işlem görmemiş, kurutulmuş, 300 °C, 500 °C ve 700 °C' de kalsinasyon edilmiş) kaplamaların **a) Ag 3d**, **b) Na KLL** ve **c) Ca 2p** yüksek çözünürlük spektrumları. Gümüş ve cam bileşenleri sodyum ve kalsiyum arasındaki difüzyonun varlığı şekle dikkatli bakıldığında gözükmemektedir.

öncesi, kaplama yüzeyinde bulunan gümüş 8.9% olarak bulunur iken, bu oran 100 °C, 300 °C ve 500 °C’de yapılan ısıl işlem sonunda sırası ile, 7.1 at.% , 6.8 at.% and 0.1 at.% değerlerine düşmüştür. Diğer taraftan, ısıl işlem sıcaklığındaki yükselmenin, kaplama yüzeyinde bulunan sodyum ve kalsiyum miktarlarında artışa neden olduğu bulunmuştur. Şekil 4.8b’den görüldüğü üzere, ısıl işlem öncesi ve kurutma sonrası yapılan yüzey taramalarında sodyum veya kalsiyuma ait peake rastlanılmamıştır. Fakat, 300 °C’de yapılan ısıl işlemi, kaplamanın yüzeyinden alınan tarama sonuçlarına göre, Na KLL peakleri belirlemiştir. Bu sıcaklık için, yüzeyde bulunan sodyum miktarı 13.3 at.% olarak bulunurken, 500°C ve 700°C de yapılan ısıl işlemlerden sonra, bu değer sırası ile 16.7 at.% ve 19 at.% değerlerine yükselmiştir. Benzer şekilde, Ca (2p) peakleri, 500 °C ve 700 °C’de yapılan ısıl işlemler sonucu, yüksek çözünürlükte yapılan yüzey tarama sonuçlarında gözlemlenmiştir (Şekil 4.8c). Kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte, kaplama yüzeyinde gümüş miktarı azalırken, sodyum ve kalsiyum miktarları önemli ölçüde artmaktadır. Bu sıcaklık artışı ile birlikte, gümüşün altlığa doğru, sodyum ve kalsiyum iyonlarının ise kaplama yüzeyine doğru difüzyonu sonucu gelişen bir değişim mekanizmasının varlığını göstermektedir. Gümüşün, kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile cam altlığa difüzyonunu RBS analiz metodu ile ispatlayan çalışmalar bulunmaktadır (Kokkoris ve ark 2002, De ve ark 1996). Ayrıca, gümüşün sıcaklık artışı ile birlikte kaplama yüzeyinden gidişini, gümüş ve sodyum iyonları değişimiyle difüzyon mekanizması ile açıklayan çalışmalar literatürde yer almaktadır (Li ve ark 2003; Messerschmidt ve ark 1997) Aynı zamanda, takip eden bölümdeki AFM analizleride sıcaklık artışı ile birlikte, gümüşün cam altlığa difüzyonunu destekleyen sonuçlar göstermiştir.

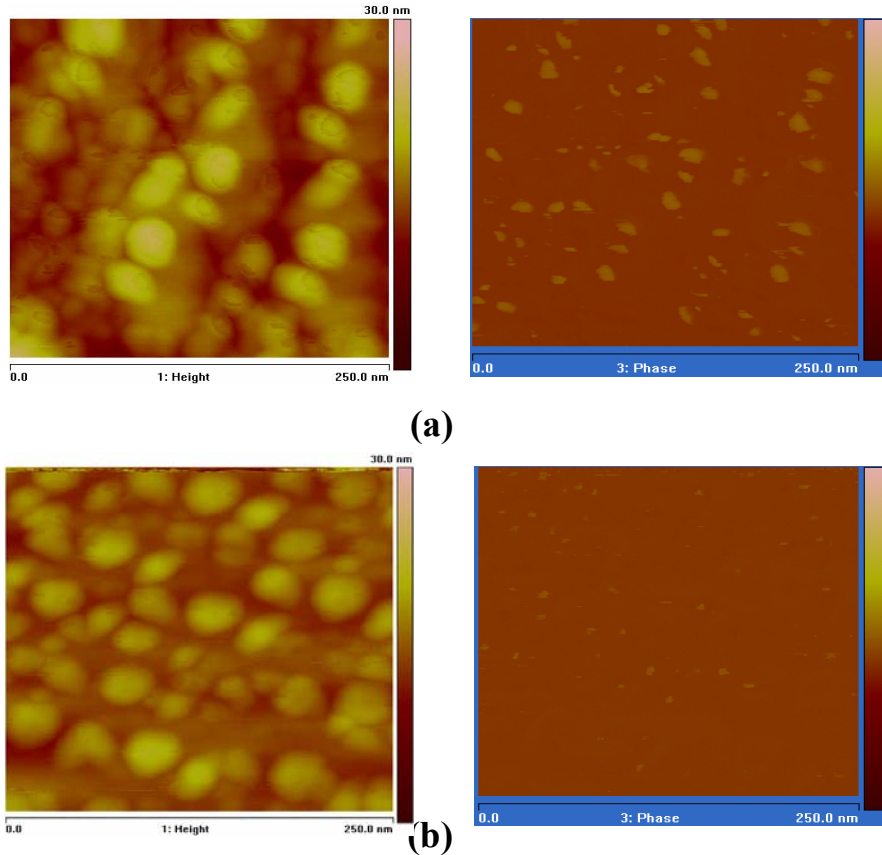
Ek olarak XPS sonuçlarından, kalsinasyon sıcaklığındaki değişim ile metalik gümüşün oksitlendiği bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile gümüşün kimyasal durumundaki değişiklik, XPS analiz sonuçlarında yer alan bağlanma enerjilerindeki kaymadan bulunmuştur. Ag 3d peaklerinin pozisyonunun ve bağlanma enerjilerinin kalsinasyon sıcaklığı ile değişim gösterdiği bulunmuştur.

Tablo 4.2 Farklı proses koşulları altında oluşturulmuş gümüş aşılınmış silika kaplamaların, XPS analizlerinden elde edilen yüzey kimyasal kompozisyon sonuçları

SAMPLE	C (at.%)	Si (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	Ag (at.%)	Ca (at.%)	O/ Si	Na/Si	Ag/Si	Ca/Si
Isıl işlem görmemiş	30.3	15.1	50.7	-	8.9	-	3.35	0	0.60	0
Kurutulmuş	29.2	12.4	44.6	-	7.1	-	3.60	0	0.57	0
300°C’de kalsine edilmiş	14.7	15.0	48.8	13.3	6.8	-	3.25	0.88	0.45	0
500°C’de kalsine edilmiş	11.1	17.5	53.1	16.7	0.1	0.3	3.03	0.95	0.006	0.017
700°C’de kalsine edilmiş	19.2	14.4	47.0	19	-	0.4	3.26	1.32	0	0.028

Ag 3d_{3/2} peak pozisyonu, ısıtılma işlem görmemiş kaplamalarda 374.22 eV iken, bu değer kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte, kademeli olarak düşük bağlanma enerji değerlerine kaymıştır. 500 °C'de yapılan ısıtılma işlem sonrası elde edilen Ag 3d_{3/2} peak bağlanma enerjisi 373.10 eV'dir. Benzer şekilde, Ag 3d_{5/2} peak pozisyonu, ısıtılma işlem görmemiş numunelerde 368.18 eV iken, bu değer 500 °C'de yapılan ısıtılma işlem sonrası, 367.98 eV'a düşmüştür. Kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte, bağlanma enerjisindeki değişim ve ilgili peak pozisyonundaki kaymanın gümüşün kimyasal durumundaki farklılaşmayı gösterdiği düşünülmektedir. Literatürde Ag 3d_{5/2} peakine ait bağlanma enerjisi Ag, AgO ve Ag₂O için sırasıyla 368.2 eV, 367.8 eV ve 367.4 eV olarak belirlenmiştir. (Hammond ve ark 1975; Gaarenstroom ve Winograd 1977). Sonuç olarak, bizim sistemimizde de benzer şekilde görülen Ag (3d_{5/2}) peak bağlanma enerjisindeki bu azalmanın, kaplama yüzeyinde oluşan gümüşün oksitlendiğini gösterdiği düşünülmektedir. Düşük bağlanma enerjilerine kayma, gümüşün hem metalik hem de iyonik formda bir karışım halinde olduğunu göstermektedir. 300 °C kalsinasyon sonrası, bağlanma enerjisinde gerçekleşen azalmanın bu sıcaklıkta yapılan ısıtılma işlem sonucunda hala kaplama yüzeyinde bulunan gümüşün metalik formdan ziyade iyonik formda olduğunu göstermektedir.

Kaplamaların yüzey morfolojileri (AFM analiz sonuçları): Üretilen kaplamaların yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinebilmek ve 500°C de gerçekleştirilen ısıtılma işlem sonucunda oluşan gümüşün oksitlenmesinin yüzey morfolojisine etkisini anlamak için, 3-kat kaplandıktan sonra 300 °C ve 500 °C de ısıtılma işlem görmüş numunelerin, AFM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.9, 3-kat kaplandıktan sonra, 300 °C and 500 °C de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numunelerin, tapping modundaki AFM analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.9 Gümüş aşılantı antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında **a)** 300 °C ve **b)** 500 °C' de 2 saat süresince ısıtılma işlemine tabi tutulan cam altlıkların, yükseklik ve faz modunda yapılan AFM analiz sonuçları.

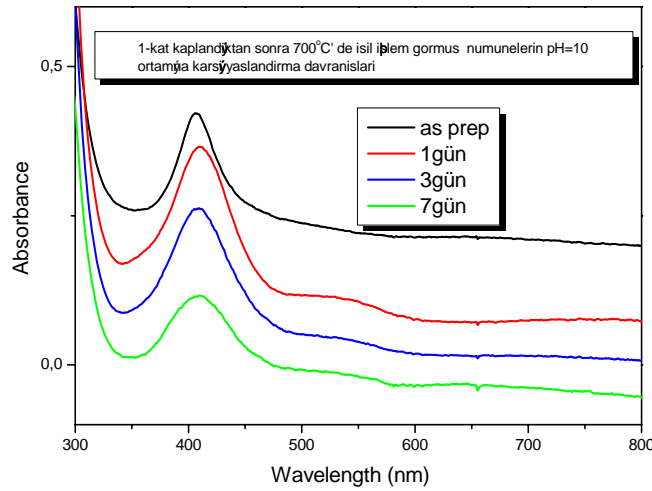
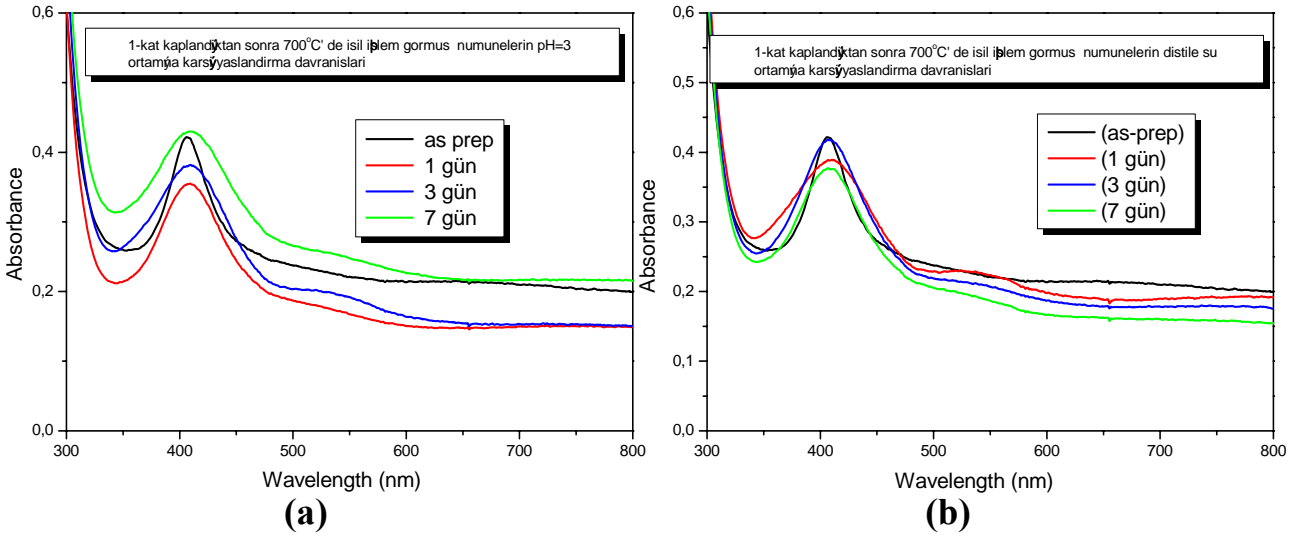
Şekil 4.9 de hem yükseklik hem de faz modu görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere, yükseklik modunda alınan görüntü, üç boyutta kaplama morfolojisini göstermektedir ve yükseklik modunda alınan bu görüntünün kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile herhangi bir değişim göstermediği gözlemlenmiştir. Her iki sıcaklıkta ısıl işlem görmüş numunelerin aynı topografik şekillere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Diğer yandan faz modunda yapılan sonuçlara göre, 300 °C ve 500 °C ısıl işlem sonrası alınan görüntüler, ayırt edici farklılıklar göstermektedir. Faz modu, silika ve gümüş fazlarına ait alanlardaki mekanik özellik farklılığını yansıtmaktadır. Bu bize niteleyici (qualitative) olarak kaplama yüzeyindeki faz farklılığından dolayı oluşan sertlik farkının haritasını vermektedir. 300 °C'de gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası yapılan analizlerde, ortalama 3-35 nm boyut aralığında açık renkte yüzey şekilleri gözlemlenmiştir. Bu açık renkteki yüzey şekillerinin 500 °C de yapılan ısıl işlem sonrasında, 2-5 nm boyut aralığına küçüldüğünü, ve daha az alanda bulunduğu gözlemlenmiştir. Bu açık renkteki yüzey şekillerinin gümüş parçacıkları olduğu düşünülmektedir. Böylece, faz modundan alınan sonuçlara göre, kalsinasyon sıcaklığındaki değişim ile gümüş tane boyutu ve dağılımı hakkında bilgi edinilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile yüzeyde bulunan gümüş miktarının önemli ölçüde azaldığı bulunmuştur. Yüzeydeki gümüş miktarının azalmasının nedeninin, daha önce XPS analiz sonuçları ile de ispatlandığı gibi, metalik gümüşün kaplama yüzeyinden cam altlığına difüzyonu sonucu olduğu düşünülmektedir.

4.3.2.2 Gümüş aşılınmış silika bazlı kaplamaların kimyasal dayanıklılık testi sonuçları

Gümüş aşılınmış silika sol ile bir kez kaplanıp 700 °C'de ısıl işleme uğramış kaplamaların değişik pH ortamlarında zamana bağlı olarak aşınması, UV-vis spektroskopi yardımı ile incelenmiştir. Şekil 4.10, gümüş aşılınmış sol ile kaplanan altıkların, değişik pH değerlerindeki solüsyonlara (pH=3, 5.5 ve 10) maruz bırakıldığında, zamana bağlı olarak optik özelliklerindeki değişimini göstermektedir.

Şekil 4.10a pH=3 solüsyonuna maruz bırakılan kaplamaların zamana bağlı olarak UV-vis sonuçlarındaki değişimi göstermektedir. Şekil 4.10a' dan görüldüğü üzere, pH=3 solüsyonuna tabi tutulduktan bir gün sonra, antibakteriyel kaplamalarda, gümüşün absorpsiyon şiddetinde önemli bir azalma görülmüştür. Fakat bu azalma gün sayısı arttıkça yerini artışa bırakmıştır ve 7 günün sonunda gümüş absorpsiyon şiddeti, pH=3 solüsyonuna tabi tutulmayan kaplamadaki gümüş absorpsiyon şiddetine yaklaşmıştır.

Şekil 4.10b ve Şekil 4.10c ise pH=7 ve 10 solüsyonlarına tabi tutulan kaplamaların, zamana bağlı olarak optik özelliklerindeki değişimi göstermektedir. Şekil 4.10b ve Şekil 4.10c ' den görüldüğü gibi, pH=7 ve pH=10 çözeltileri ile yapılan dayanıklılık Testleri sonrası kaplamada bulunan gümüş absorpsiyon şiddetinde zamana bağlı olarak sürekli bir azalış gözlemlenmektedir. Gümüş absorpsiyon şiddetindeki bu azalmanın, pH=10 aşındırıcı ortamına maruz bırakılan kaplamalarda daha fazla olduğu görülmüştür. Gümüş absorpsiyon şiddetinin azalması, yapıda bulunan metalik gümüşün kaplamadan aşındığını göstermektedir. Sonuç olarak, yüksek pH değerine sahip alkali çözeltilerinin (pH=7 ve 10) düşük pH=3' e sahip çözeltilere göre, kaplamaların ve dolayısı ile kaplamalarda bulunan gümüşün daha fazla aşınmasına neden olduğu bulunmuştur. Bunun nedeninin yüksek pH=10 değerlerine tabi tutulan silika esaslı yapılarda, silika ağ yapısının hızlı bir şekilde hydrated silika bileşiklerinin oluşması ile parçalanması sonucu, silika matris içinde bulunan gümüşün yapıdan aşınmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Buna karşı, düşük pH değerlerinde (pH=3), silika ağ yapısının



(c)

Şekil 4.10 Gümüş aşlanmış silika sol ile 1-kat kaplanan cam altlıklarının, değişik pH değerlerine **a)** pH=3, **b)** pH= 5.5 ve **c)** pH=10 sahip solüsyonlara maruz bırakılması ile yapılan kimyasal dayanıklılık testi sonrası zamana bağlı UV-vis analiz sonuçları.

bozulması ve camsı silikatın aşınması daha zor olmasından dolayı, yapıda bulunan gümüşün aşınması ancak Ag^+ iyonları ile H_3O^+ iyonlarının değişimi ile gerçekleşebilmektedir.

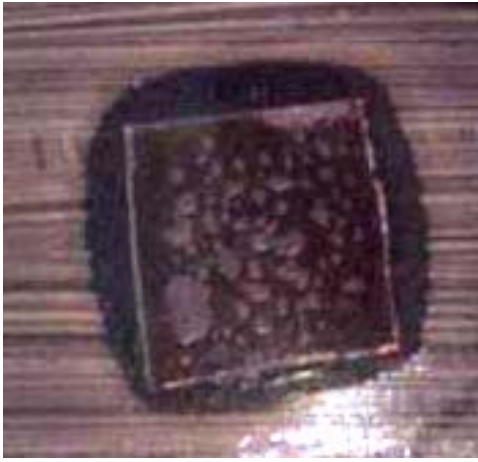
4.3.2.3 Gümüş aşlanmış silika kaplamaların antibakteriyel aktiviteleri

Gümüş aşlanmış antibakteriyel kaplamaların, antibakteriyel testi sırasında iki farklı tipte bakteri kullanılmıştır. Bunlardan birincisi *Staphylococcus Aureus* diğeri ise *E-coli* bakteri çeşididir. Antibakteriyel özelliğin, sıcaklık, kaplama sayısı, gümüş miktarı, kimyasal dayanıklılık sırasında kullanılan pH değeri ile nasıl değişim gösterdiği belirlenmiştir. Antibakteriyel ölçüm 24 ve 48 saat olmak üzere iki farklı zaman diliminde yapılmıştır. Fakat alınan optik sonuçlara göre, aynı kaplama sayısı ve ısı işlem sıcaklığına maruz bırakılmış kaplamaların antibakteriyel özelliklerinde çalışılan aralıkta zamana bağlı önemli bir değişim gözlemlenmemiştir.

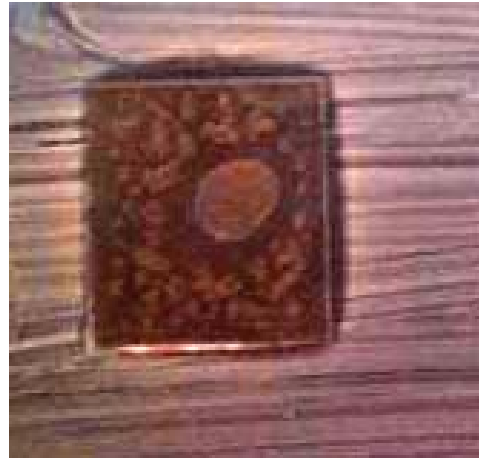
4.3.2.3.1 Gümüş aşılanmış silika kaplamaların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel özellikleri

Antibakteriyel özelliğin kalsinasyon sıcaklığı, kaplama sayısı, başlangıç solüne katılan gümüş miktarı ve ortam pH ile değişim gösterdiği bulunmuştur.

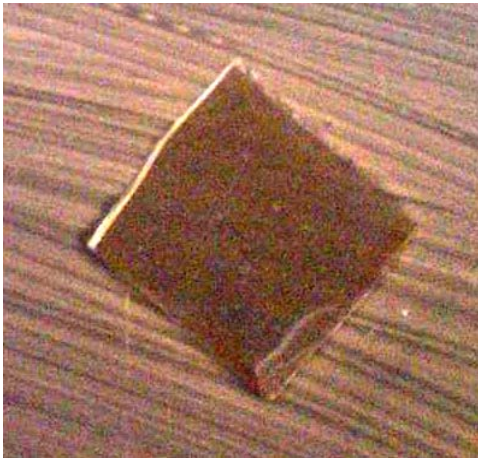
Kalsinasyon sıcaklığının antibakteriyel aktiviteye etkisi: Değişik sıcaklıklarda (100, 300, 500 ve 700 °C) ısıtılma maruz bırakılmış 3-kat gümüş ihtiva eden kaplamaların antibakteriyel test sonuçları Şekil 4.11’de gösterilmektedir. Bu fotoğraflardaki beyaz çizgisel oluşumlar agar içinde ve yüzeyinde bulunan bakteri kolonileridir. Antibakteriyel aktivite numune ve bakteri içeren agar ara sınırındaki değişimden takip edilmiş ve bu ara bölgede bakteri çoğalmasının engellenmediği siyah görünümdeki “inhibition zone” varlığı antibakteriyel aktivitenin göstergesi olarak değerlendirilmiştir.



(a)



(b)



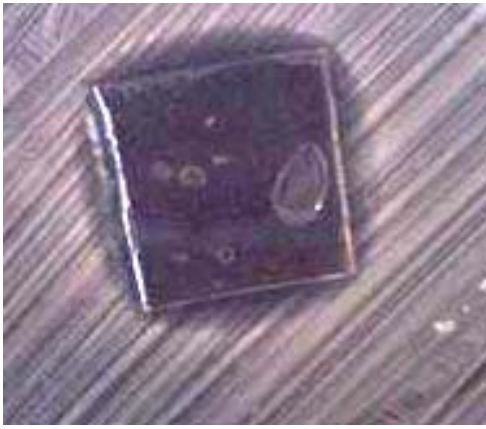
(c)



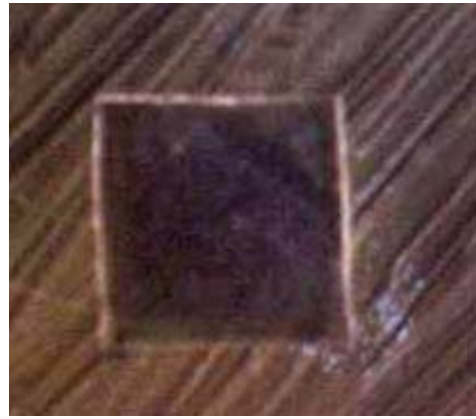
(d)

Şekil 4.11 Gümüş aşılanmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.

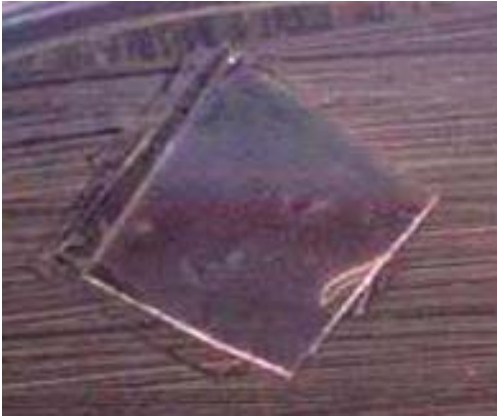
Şekil 4.11'den görüldüğü üzere, 500 °C ve 700 °C gibi yüksek sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutulmuş kaplamalarda herhangi bir antibakteriyel özelliğe rastlanmamıştır. XPS analiz sonuçlarından elde edilen bilgiye dayanarak, 500 °C de metalik gümüş oksitlenme sonucu iyonik hale geçmekte ve 700 °C' de yapılan ısıl işlem sonucunda ise yüzeyden iç kısımlara difuz ettiği bulunmuştur. Bu nedenle analitik karakterizasyon sonuçları ile antibakteriyel test bulguları birleştirildiğinde, iki önemli sonuca ulaşılabilir. Bunlardan birincisi, gümüşün metalik formda bulunması antibakteriyel performansı arttırmaktadır. Diğeri ise, gümüşün antibakteriyel özellik gösterebilmesi için yüzeyde bulunması şartıdır. Kaplama sıcaklığı ile ilişkili olarak diğer bulunan bir bulgu ise 300 °C de ısıl işleme maruz bırakılan tek-kat kaplamalarda antibakteriyel özelliğin görülmemesidir. Şekil 4.12 farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş, tek kat kaplama sayısına sahip altlıkların antibakteriyel analiz sonuçlarını göstermektedir.



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.12 Gümüş aşılansmış antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında **a)** 100 °C, **b)** 300 °C, **c)** 500 °C, **d)** 700 °C 2 saat süresince ısıl işleme tabi tutulan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri türüne karşı antibakteriyel test sonuçları

Şekil 4.12 den görüldüğü üzere, 1-kat kaplamalarda antibakteriyel özellikteki düşüş 300°C' deki kalsinasyon sonucunda başlamaktadır. Bunun nedeninin, difüzyon kinetiğinin tek katlı kaplamalarda daha hızlı olması nedeni ile gümüşün difüzyonunun daha düşük sıcaklıklarda başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kaplama sayısının antibakteriyel aktiviteye etkisi: Şekil 4.13 farklı sayılarda (1, 3 ve 5 kat kaplama) kaplama işlemine tabi tutulmuş cam altlıkların antibakteriyel test sonuçlarını göstermektedir.



(a)

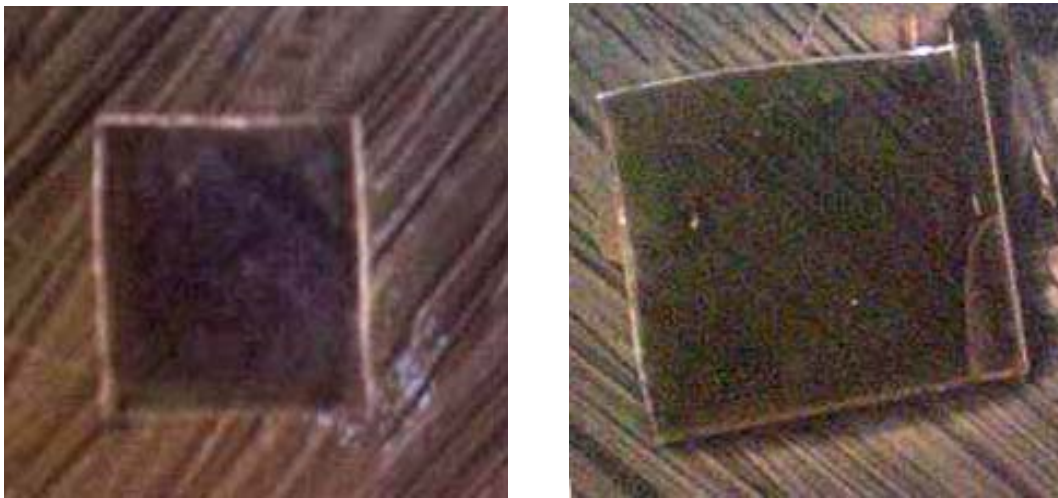
(b)

(c)

Şekil 4.13 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile farklı sayılarda **a)** 1-kat, **b)** 3-kat ve **c)** 5-kat kaplandıktan sonra 300°C'de 2 saat süresince ısı işleme maruz bırakılan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* (gram pozitif) bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları

Şekil 4.13'den görüldüğü üzere kaplama sayısı arttıkça bakteri çoğalmasının engellendiği alan (effective inhibition zone) artmaktadır. Daha önceden yapılan EDX ve SEM analizlerine göre kaplama sayısı arttıkça, kaplama morfolojisinin homojen ve sürekliliğinin de arttığı bulunmuştu. Elde edilen bu sonuçları antibakteriyel test sonuçları ile birleştirecek olursak, kaplamanın sürekliliğinin ve homojenliğinin artması antibakteriyel performansı arttırmaktadır. Bu nedenle antibakteriyel malzeme üretimi esnasında, kaplama morfolojisi büyük önem taşımaktadır.

Başlangıç gümüş miktarının etkisi antibakteriyel aktiviteye etkisi: $AgNO_3/TEOS=0.015$ ve $AgNO_3/TEOS=0.030$ molar oranlarına sahip bir-kat kaplanmış ve 300 °C de ısı işleme tabi tutulmuş cam altlıkların antibakteriyel test sonuçları Şekil 4.14' de gösterilmektedir.



(a)

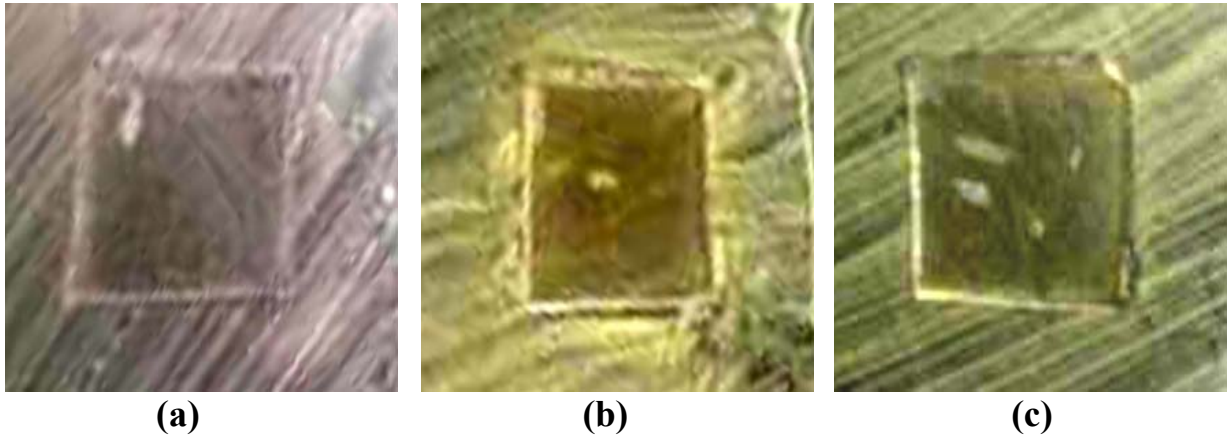
(b)

Şekil 4.14 Farklı molar oranlarda gümüş ihtiva eden, **a)** $AgNO_3/TEOS=0.015$, **b)** $AgNO_3/TEOS=0.030$ antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra 300 °C'de 2 saat süresince ısı işleme maruz bırakılan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test analiz sonuçları

Şekil 4.14’ den görüldüğü gibi, $\text{AgNO}_3/\text{TEOS}=0.015$ molar oranına sahip kaplamalarda, bakteri çoğalmasının engellendiği herhangi bir alan (effective inhibition zone), gözükmemesine rağmen, $\text{AgNO}_3/\text{TEOS}=0.030$ molar oranına sahip bir kat kaplama antibakteriyel özellik göstermeye başlamıştır. Bunun nedeninin, başlangıç gümüş miktarı arttırıldığında, oluşan metalik gümüş nanoparçacıklarının miktarının fazlalaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kimyasal dayanım ve antibakteriyel aktivite değişimi: Gümüş aşılansız silika sol ile farklı sayılarda kaplanıp, değişik kalsinasyon sıcaklıklarında ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, pH=3, 5.5 ve 10 solüsyonlarına üç gün süresince maruz bırakılan kaplamaların antibakteriyel performans testleri yapılmıştır.

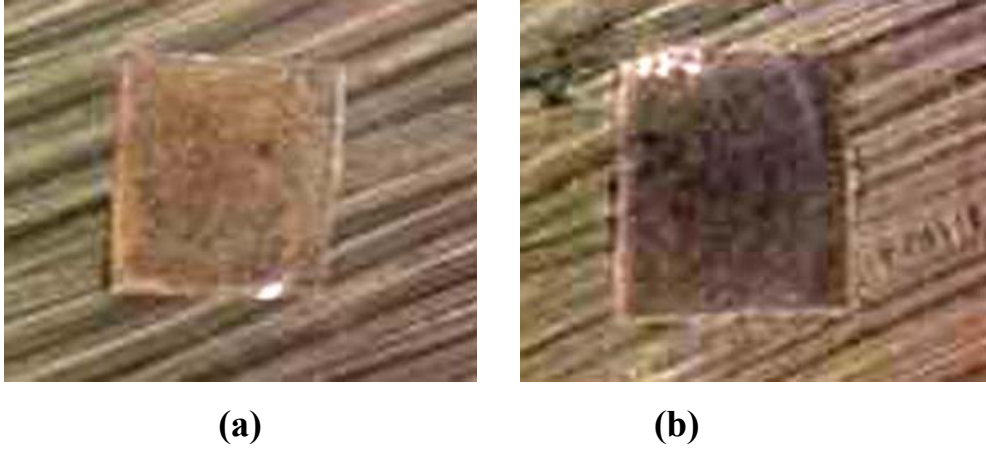
Antibakteriyel özelliği en fazla etkileyen pH değerinin asidik ortam (pH=3) olduğu bulunmuştur. Asidik ortamın, bazik ve nötr ortam pH değerine yakın ortamlara göre daha aşındırıcı olmasından dolayı antibakteriyel özelliğin kaybolmasına neden olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.15, gümüş aşılansız silika sol ile 5-kat kaplanıp, 100 °C de iki saat boyunca ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, pH=3, 5.5 ve 10 solüsyonlarına maruz bırakılan kaplamaların antibakteriyel performans test sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.15 Gümüş aşılansız antibakteriyel solüsyon ile 5-kat kaplanıp 100 °C’de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, farklı pH solüsyonlarına **a)** pH=3, **b)** pH=5.5 ve **c)** pH=10, üç gün süresince maruz bırakılan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.

Şekil 4.15’de görüldüğü üzere, pH=3 solüsyonuna maruz bırakılan kaplamalarda, bakteriye karşı direnç oluşumunu gösteren, efektif zon kaybolurken, pH=5.5 ve 10 solüsyonlarına maruz bırakılan kaplamalarda bu inhibition zonu hala gözlemlenmektedir. Bu bize asidik ortamda, kaplamanın daha fazla aşınarak, antibakteriyel özelliğini kaybettiğini göstermektedir.

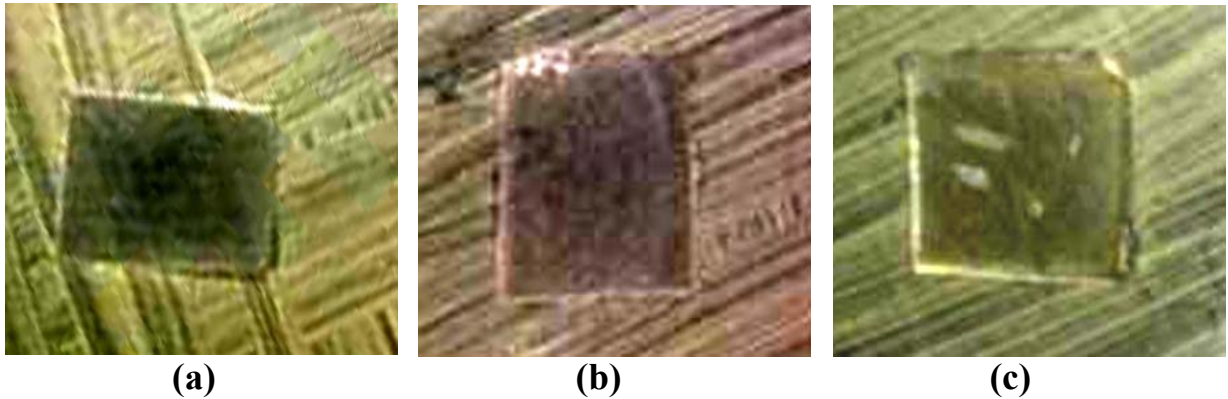
pH=5.5 ve 10 solüsyonları karşılaştırıldığında, pH=5.5 solüsyonunun, kaplamadaki gümüşün erozyonuna neden olarak, antibakteriyel özelliği negatif yönde daha fazla etkilediği bulunmuştur. Şekil 4.16, gümüş aşılansız sol ile 3-kat kaplandıktan sonra 100 °C de ısıl işlem görmüş kaplamaların, pH=5.5 ve 10 solüsyonlarına maruz bırakılmaları halinde ki, antibakteriyel analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.16’da görüldüğü gibi, kaplamanın pH=5.5 solüsyonuna maruz bırakılması durumunda, antibakteriyel özelliği ispatlayan, bakteri çoğalmasının engellendiği alanın daha fazla kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu bize pH=5.5 ortamının daha agresif davranarak, kaplamanın aşınmasına neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16 Gümüş aşılansmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplanıp 100 °C de ısıtılma tabi tutulduktan sonra, farklı pH solüsyonlarına **a)** pH=5.5, **b)** pH=10, üç gün süresince maruz bırakılan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları

Kaplamaların maruz bırakıldığı ortam pH'ına göre elde edilen antibakteriyel test sonuçları, kimyasal dayanıklılık test sonuçları ile zıtlık göstermektedir. Bir önceki kısımda açıklandığı gibi, Uv-vis sonuçlarına göre, gümüş absorpsiyon bandının varlığının gözlemlendiği yani kimyasal dayanımın en iyi korunduğu pH aralığının pH=3 (asidik ortam) olduğu bulunmuştur ve bazik pH değerlerine doğru çıkıldıkça gümüşün yapıdan hızla aşındığı bulunmuştur. Fakat, antibakteriyel test sonuçlarına göre, antibakteriyel özelliğin (gümüşün kaplama yüzeyinde bulunması) en iyi korunduğu pH aralığı bazik ortam olarak bulunmuştur. Kimyasal dayanıklılık ve antibakteriyel test sonuçları arasındaki farklılığın, kaplamaların kimyasal ortamlara maruz bırakılırken izlenen yoldan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplamalar, farklı pH aralıklarındaki kimyasallara maruz bırakıldıktan sonra 2 saat süresince distile suda bekletilip yıkanmıştır. Fakat yinede, kaplama yüzeyinde asidik ve bazik iyonların bir kısmının kaldığı düşünülmektedir. pH=10 solüsyonuna maruz bırakılan kaplamaların antibakteriyel özellik göstermesinin nedeninin, distile su ile yıkama sonrası hala kaplama yüzeyinde bulunan bu bazik iyonların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ek olarak, farklı pH solüsyonlarına maruz bırakılan kaplamaların antibakteriyel özelliğın korunurluluğunun, uygulanan kaplama sayısı ile birlikte değişim gösterdiği bulunmuştur. Şekil 4.17, 1, 3 ve 5-kat kaplandıktan sonra 100 °C'de ısıtılma tabi tutulmuş kaplamaların, pH=10' da gerçekleştirilen kimyasal dayanıklılık testi sonrası yapılan antibakteriyel analiz sonuçlarını göstermektedir.



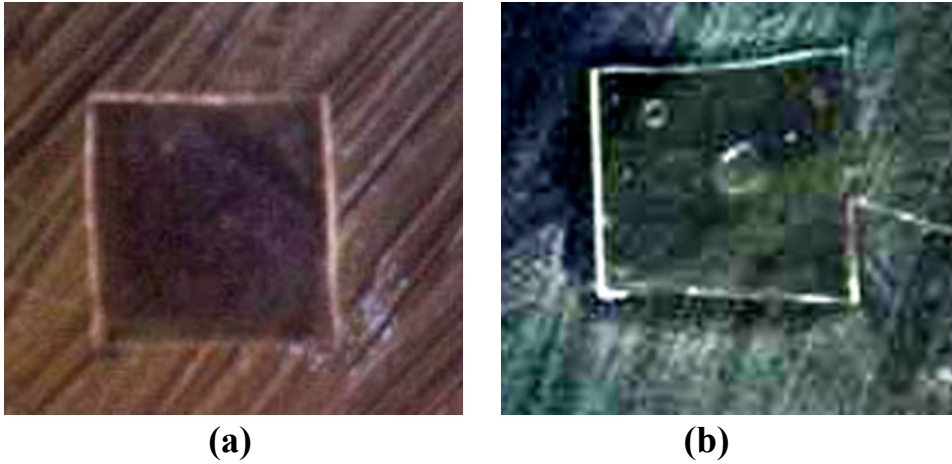
Şekil 4.17 Gümüş aşılansmış antibakteriyel solüsyon ile farklı sayılarda **a)**1-kat, **b)**3-kat ve **c)**5-kat kaplanıp, 100 °C'de ısıtılma tabi tutulduktan sonra pH=10 solüsyonuna üç gün süresince maruz bırakılan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları

Şekil 4.17'den görüldüğü üzere, kaplama sayısı arttıkça, bakteri çoğalmasının engellendiği alan artmıştır. Bu bize, kaplama sayısı artması ile birlikte, pH=10 ortamına karşı antibakteriyel özelliğin sürekliliğinin korunduğunu göstermektedir. Bunun nedeninin, kaplama sayısı arttıkça, kimyasal dayanıklılık testi sonrası kaplama yüzeyinde daha fazla miktarda gümüş kalmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3.2.3.2 Gümüş aşılınmış silika kaplamaların *E.Coli* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel özellikleri

Üretilen kaplamaların, *Staphylococcus Aureus* bakteri türü ile karşılaştırıldığında biyolojik anlamda daha zayıf, genel bir bakteri çeşidi olan *E.coli* bakteri türüne karşı daha etkili olduğu bulunmuştur. *E.coli* bakteri türüne karşı kaplamaların geliştirmiş olduğu antibakteriyel direncin de kalsinasyon sıcaklığı ve kaplama sayısı ile değişim gösterdiği bulunmuştur.

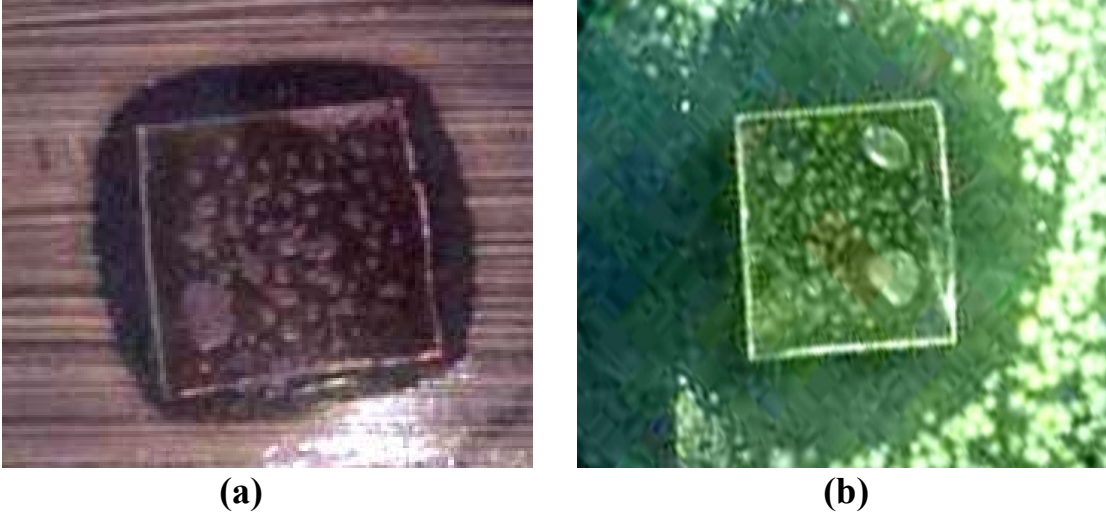
Bakteri türüne bağlı olarak antibakteriyel aktivitenin değişimi: Gümüş aşılınmış silika kaplamaların, *Staphylococcus Aureus* bakteri türü ile karşılaştırıldığında, *E.coli* bakteriye karşı daha etkili olduğu bulunmuştur. Şekil 4.18, gümüş aşılınmış silika sol ile 1-kat kaplandıktan sonra, 300 °C' de ısıtılma maruz bırakılmış kaplamaların, *E.coli* ve *Staphylococcus Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.18 Gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra, 300 °C'de ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların **a)** *Staphylococcus Aureus*(gram pozitif), **b)** *E.coli* (gram negatif) bakteri çeşitlerine karşı antibakteriyel test sonuçları

Şekil 4.18'den görüldüğü üzere, aynı kimyasal kompozisyonuna sahip sol ile kaplandıktan sonra, 300 °C' de ısıtılma görmüş kaplamalar, *E.coli* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel özellik gösterirken, *Staphylococcus Aureus* bakteri türüne karşı göstermediği bulunmuştur. Daha önceki XPS ve UV-vis analizlerinden, yapıda bulunan gümüşün, sıcaklık artışı ile birlikte, cam altlığa difüz ettiği ispatlanmıştı ve 300 °C üzeri yapılan ısıtılma sonucu elde edilen kaplamaların yüzeyinde *Staphylococcus Aureus* bakteri türüne etkili olabilecek kadar gümüş kalmadığı anlaşılmıştı. Fakat diğer taraftan, bu ısıtılma sonucu kaplama yüzeyinde kalan metalik gümüş miktarı, *E.coli* bakterinin çoğalmasını engellemeye yeterli miktarda olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen kaplamaların, *E.coli* bakteri türüne karşı daha etkili olmasının nedeninin, daha öncede bahsedildiği üzere bu bakteri türünde duvar kalınlığının daha ince olması sonucu daha zayıf bir bakteri olmasından kaynaklanmaktadır.

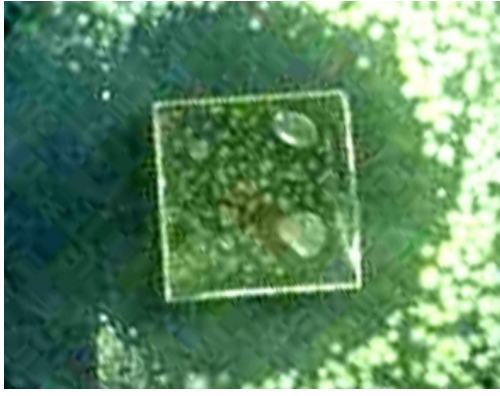
Üretilen kaplamaların, *E.coli* bakteri çeşidine karşı daha etkili olduğunu gösteren diğer bir sonuç Şekil 4.19’da yer almaktadır.



Şekil 4.19 Gümüş aşılanmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra, 100 °C’de ısıtılma tabii tutulan cam altlıkların **a)** *Staphylococcus Aureus* (gram pozitif), **b)** *E.coli* (gram negatif) bakteri çeşitlerine karşı antibakteriyel test sonuçları

Bu resimlerde beyaz oluşumlar yine bakteri kolonileridir, bu tür bakteri agar içinde tipik olarak daha çok noktasal bir şekilde çoğalmaktadır. Ama yine numune-agar ara bölgesinde bakteri çoğalmasının engellendiği siyah görünümdeki “inhibition zone” varlığı antibakteriyel aktiviteyi göstergesi olarak takip edilmiştir. Şekil 4.19, aynı kimyasal kompozisyona sahip sol ile 3-kat kaplandıktan sonra 100 °C de ısıtılma tabii tutulan kaplamaların *E.coli* ve *Staphylococcus Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel test sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.19’dan görüldüğü üzere, kaplamaların antibakteriyel özelliğini ispatlayan, bakteri çoğalmasının engellendiği alan, *E.coli* bakteri türüne maruz kalan numunelerde daha fazladır. Bu bize, üretilen kaplamaların, *E.coli* bakteri çeşidine karşı daha etkili olduğunu göstermektedir.

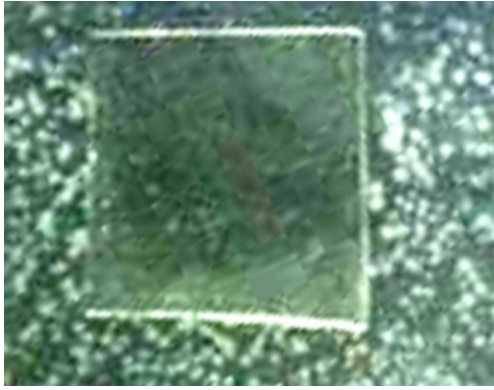
Kalsinasyon sıcaklığının antibakteriyel aktiviteye etkisi: *Staphylococcus Aureus* bakterilerine karşı yapılan antibakteriyel testlerden elde edilen sonuçlara benzer olarak, kaplamaya uygulanan kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, gümüşün substrata difüzyonu sonucu kaplamaların antibakteriyel özelliğini kaybettiği bulunmuştur. Şekil 4.20, gümüş aşılanmış silika sol ile 3-kat kaplandıktan sonra, farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabii tutulmuş numunelerin *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyel test sonuçlarını göstermektedir. 300 °C üzeri ısıtılma tabii tutulmuş numunelerde, antibakteriyel özelliği gösteren, bakteri çoğalmasının engellendiği alan yok olmuştur. Sıcaklık artışı ile birlikte antibakteriyel özelliğin kaybolmasının nedeninin, daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi, kaplama yüzeyinde bulunan gümüşün cam altlığa difüz etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç raporunun takip eden bölümünde (bkzn 3.4.1) bu sorunun silika ara katmanlı sistemlerde engellendiği gösterilmiştir.



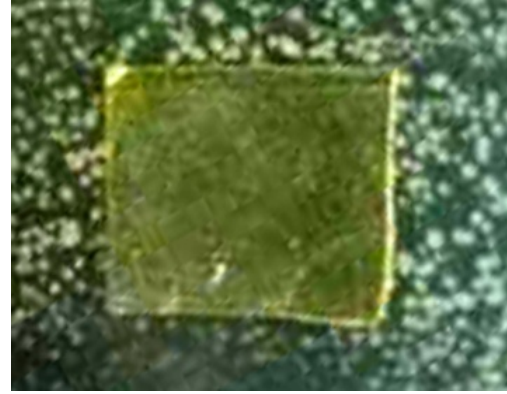
(a)



(b)



(c)



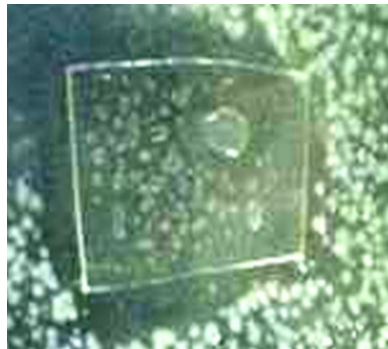
(d)

Şekil 4.20 Gümüş aşılannmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında **a)** 100 °C, **b)** 300 °C, **c)** 500 °C ve **d)** 700 °C 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların, *E.coli* (gram negatif) bakteri çeşitlerine karşı antibakteriyel test sonuçları

Kaplama sayısının antibakteriyel aktiviteye etkisi: Uygulanan kaplama sayısı arttıkça, bakteri çoğalmasının engellendiği alan artmaktadır. Şekil 4.21, gümüş aşılannmış silika sol ile 1, 3 ve 5-kat kaplandıktan sonra 300 °C’ de ısıtılma tabi tutulmuş cam altlıkların, antibakteriyel test sonuçlarını göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.21 Gümüş aşılannmış antibakteriyel solüsyon ile farklı sayılarda **a)** 1-kat, **b)** 3-kat, **c)** 5-kat kaplandıktan sonra 300°C’de 2 saat süresince ısıtılma maruz bırakılan cam altlıkların, *E.coli* (gram negatif) bakteri çeşitlerine karşı antibakteriyel test sonuçları

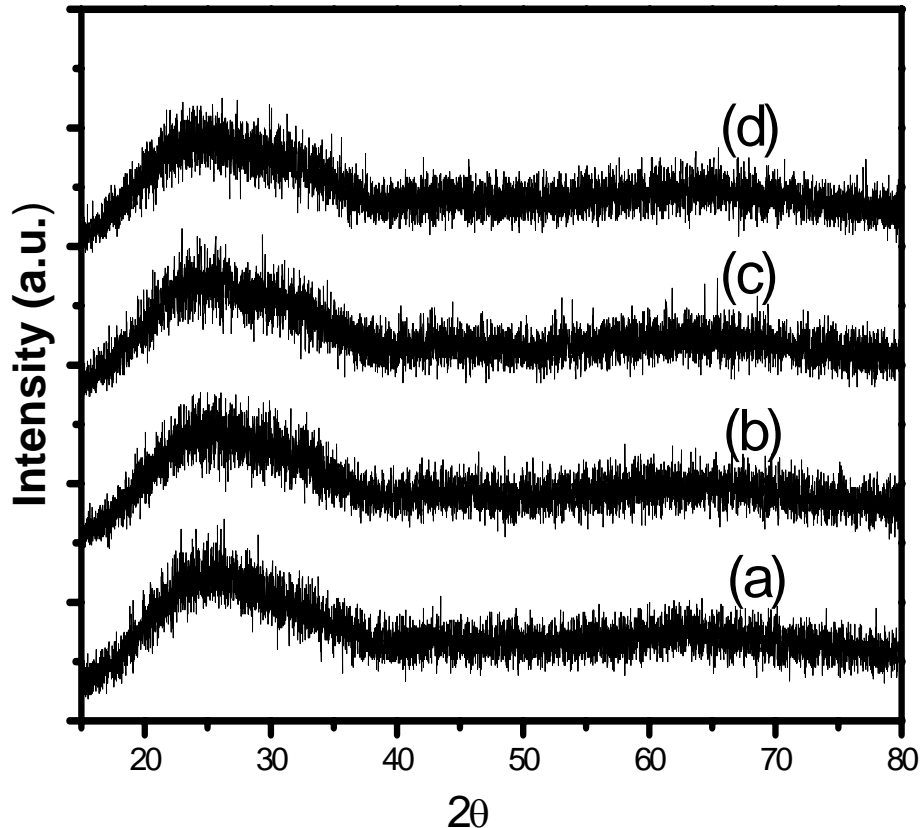
Şekil 21'den görüldüğü üzere, kaplama sayısı arttıkça, efektif zon büyüklüğü artmaktadır. Bunun nedeninin, kaplama sayısı artışı ile, daha fazla miktarda metalik gümüşün kaplama yüzeyinde oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3.3 Alüminyum ihtiva eden gümüş aşılansmış silika kaplamaların yapısal ve performans özellikleri

4.3.3.1 Alüminyum ihtiva eden (Al/Ag=1 ve 2 molar oranına sahip) gümüş aşılansmış silika kaplamaların mikroyapısal ve fiziksel özellikleri

Önceden de bahsedildiği üzere, gümüş ihtiva eden kaplamaların rengi sarımtıraktır ve gümüşün metalik formda (Ag^0) kolloidal olarak bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu renk değişimini ortadan kaldırmak ve gümüşü çamsı silika yapıda renklenmeye yol açmadığı iyonik formda tutabilmek için değişik molar oranlarda alüminyum ihtiva eden tuz ($(AlNO_3)_3 \cdot 9H_2O$) başlangıç solüsyonuna ilave edilmiştir. Alüminyum nitrat bileşiminin katılmasının diğer bir nedeni ise, kaplamaların uzun dönem dayanıklılıklarının artırılmasının sağlanmasıdır. Alüminyum ihtiva eden kaplamalarda, gümüşün yapısal formu, kaplamanın rengine olan etkisi XRD, UV-vis ve XPS analiz yöntemleri ile belirlenmiştir.

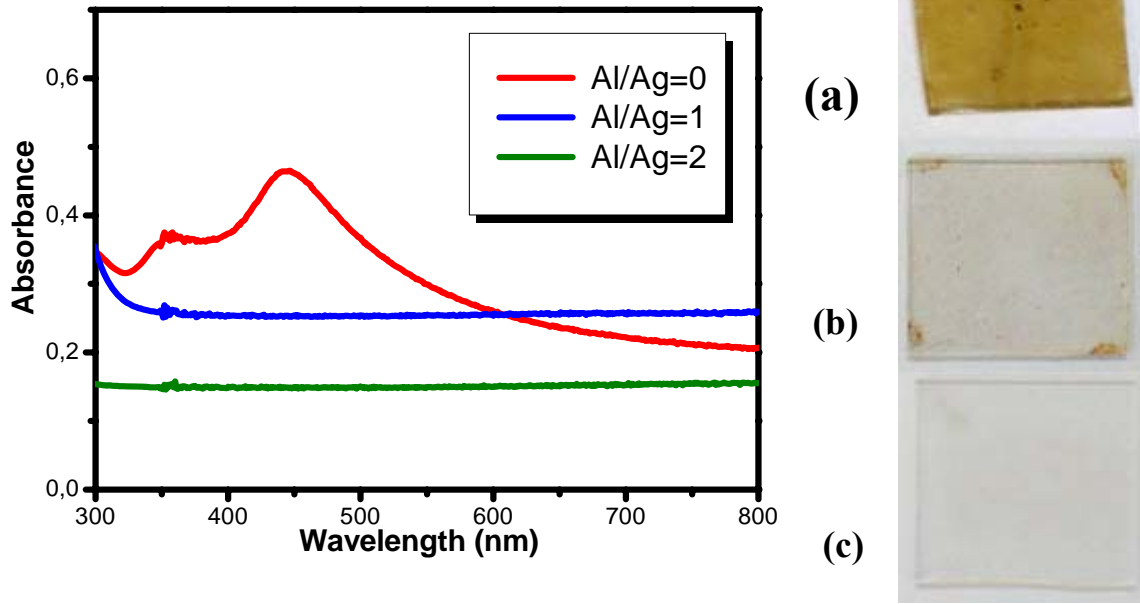
XRD analiz sonuçları: Bu inceleme ile gümüşün ve silika matrisin kimyasal kristalleşmesi hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 4.22 değişik sıcaklıklarda (300, 500 ve 700°C) ısıl işleme maruz bırakılmış, alüminyum ihtiva eden kaplamaların XRD difraktogramlarını göstermektedir.



Şekil 4.22 Al/Ag=1 molar oranına sahip gümüş aşılansmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında a) 100 °C, b) 300 °C, c) 500 °C ve d) 700 °C'de 2 saat süreince ısıl işleme tabi tutulan cam altlıkların XRD analiz sonuçları.

Şekil 4.22'den görüldüğü üzere, tüm sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş kaplamalarda, metalik gümüşün varlığını gösteren herhangi bir saçınma rastlanılmamıştır.

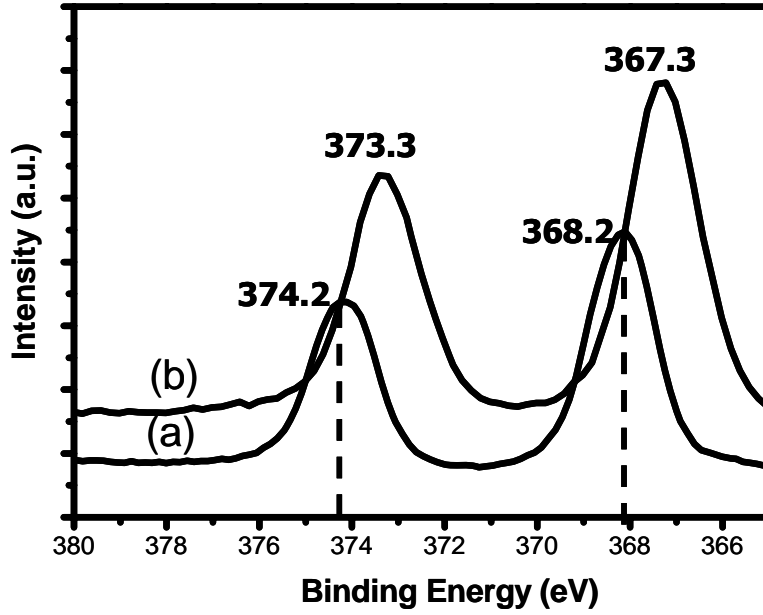
Optik özellikleri: Değişik molar oranlarda alüminyum içeren kaplamaların optik özellikleri UV-vis analiz sonuçları ile belirlenmiştir. Şekil 4.23, 300°C' de ısıl işleme tabi tutulmuş, değişik molar oranlarda alüminyum ihtiva eden kaplamaların (Al/Ag=1 ve 2) UV-vis sonuçları ve kaplamaların fotoğraflarını göstermektedir.



Şekil 4.23 Farklı molar oranlarda alüminyum ihtiva eden 700 °C'de kalsine edilmiş a) Al/Ag=0, b) Al/Ag=1ve c) Al/Ag=2, gümüş aşlanmış antibakteriyel solüsyon ile kaplanan cam altlıkların UV-vis spekraları ve optik fotoğrafları.

Şekil 4.23 'den görüldüğü üzere, hem Al/Ag=1 hem de Al/Ag=2 molar oranına sahip kaplamalarda metalik gümüşün varlığını gösteren herhangi bir absorpsiyon bandına rastlanılmamıştır. Ayrıca Şekil 4.23' de görüldüğü üzere, aynı kaplama sayısı ve ısıl işlem sıcaklığı koşulları altında, alüminyum miktarı arttıkça, kaplama transparan hale gelmektedir. Alüminyum ihtiva eden kaplamalarda metalik gümüş oluşumunun görülmemesi açısından, UV-vis sonuçları ve XRD bulguları benzerlik göstermektedir. Alüminyum içeren kaplamalardaki rensizliğin temel nedeni, gümüşün iyonik halde bulunmasıdır. Al bileşiği silikat ağ yapısı içine AlO_4^- iyonu halinde parçalanmaktadır ve bu iyon silika matris içinde Ag^+ iyonu ile bağlanmaktadır. Sonuç olarak yapıda AlO_4^- ile bağlı olan Ag^+ iyonunun metalik forma geçmesi zorlaştırılmıştır (Kawashita ve ark., 2000).

Yüzey kimyası analizleri: (XPS analizleri) Al-katkılı silika esaslı kaplamalarda gümüşün iyonik formda olduğunu kanıtlamak için, XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 4.24 Al/Ag=0 ve 1 molar oranına sahip ve 300°C' de ısıl işlem görmüş kaplamaların XPS sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.24'de görüldüğü üzere, Al/Ag=0 molar oranına sahip kaplamalarda, Ag $3d_{3/2}$ ve Ag $3d_{5/2}$ peaklerinin bağlanma enerjileri sırasıyla 374.2 ve 368.2 iken, Al/Ag=1 molar oranına sahip kaplamalarda, bu oranlar sırası ile 373.3 ve 367.3 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak alüminyum ihtiva eden kaplamaların Ag $3d_{3/2}$ ve Ag $3d_{5/2}$ peak pozisyonlarının, daha düşük bağlanma enerjilerine doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bu bize gümüşün yapı içerisinde iyonik formda olduğunu göstermektedir.

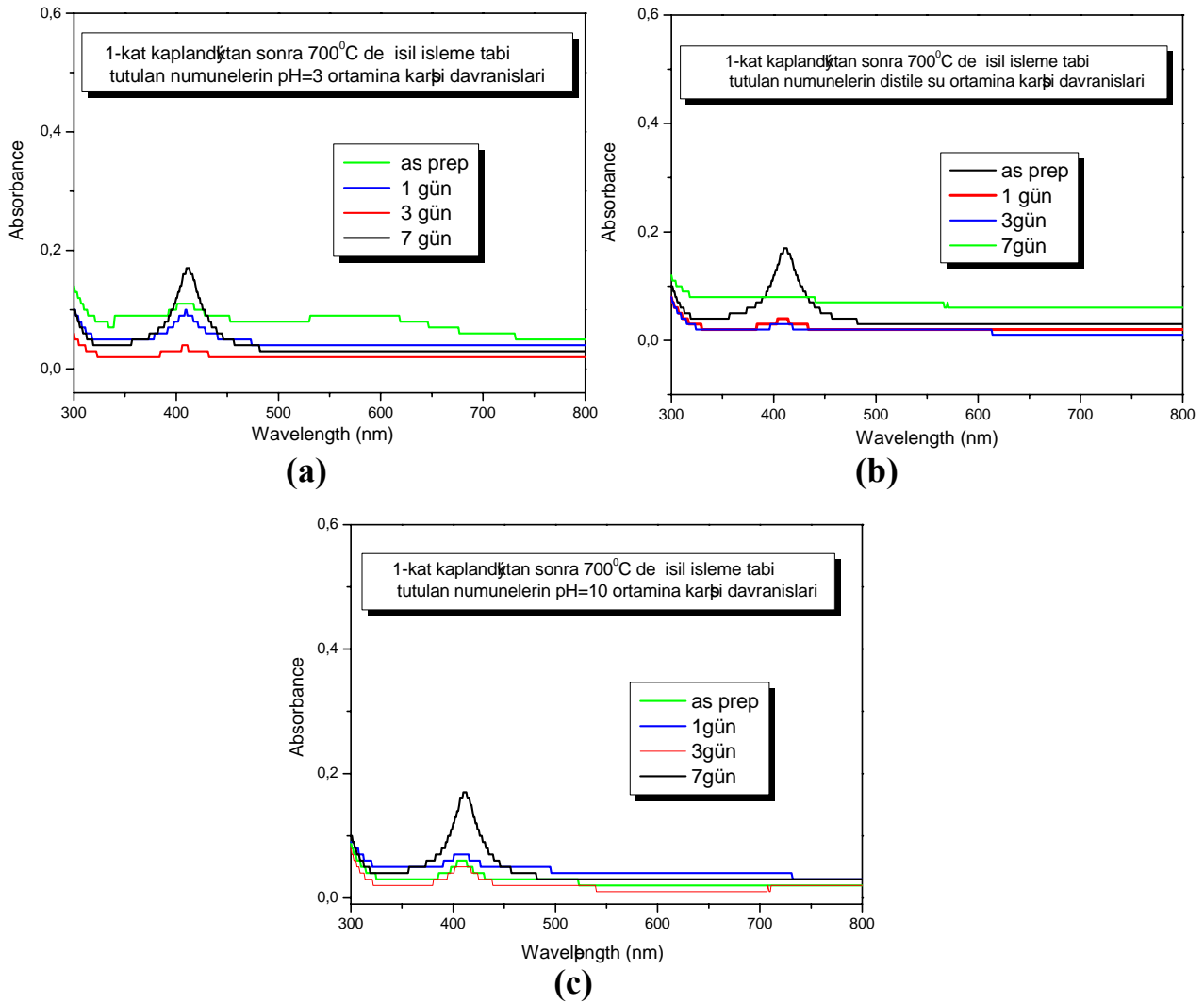


Şekil 4.24 Farklı molar oranlarda alüminyum ihtiva eden **a) Al/Ag=0** , **b) Al/Ag=1** molar oranı, gümüş aşılınmış antibakteriyel solüsyon ile kaplandıktan sonra 300 °C' de 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların XPS analiz sonuçları

4.3.3.2 Alüminyum ihtiva eden (Al/Ag=1 ve 2 molar oranına sahip) gümüş aşılınmış silika kaplamaların performansı

4.3.3.2.1 Alüminyum ihtiva eden gümüş aşılınmış silika kaplamaların kimyasal dayanıklılık testi sonuçları

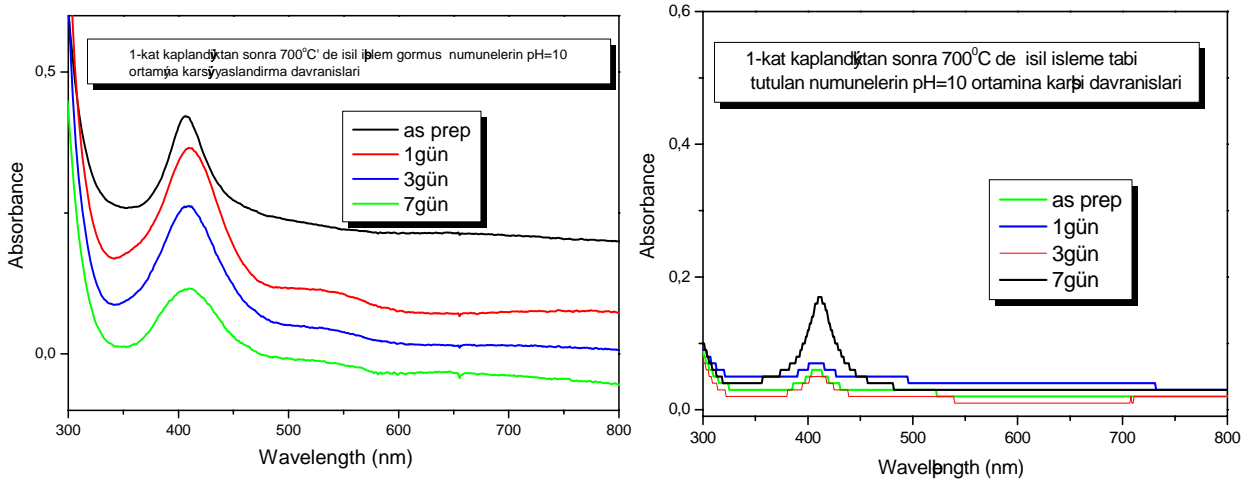
Alüminyum içeren antibakteriyel kaplamaların farklı pH ortamları altındaki davranışları, gümüş aşılınmış silika kaplamalar ile benzerlik göstermektedir. Şekil 4.25, alüminyum ihtiva eden silika sol ile 1-kat kaplandıktan sonra, 700 °C' de 2 saat süresince ısıtılma tabi tutulmuş numunelerin asidik (pH=3), distile su (pH=5.5), ve bazik (pH=10) ortamlara maruz bırakıldıktan sonraki, UV-vis sonuçlarını zamana bağlı olarak göstermektedir. Şekil 4.25a' dan görüldüğü üzere, pH=3, asidik ortama maruz bırakılan kaplamadaki gümüşün absorpsiyon şiddetinde zamana bağlı olarak azalma oluşmaktadır. Fakat gümüşün surface plasmon band şiddetindeki azalma, 3 günden sonra yerini artışa bırakmıştır ve 7 günün sonunda elde edilen absorpsiyon şiddeti, hiç kimyasal solüsyona maruz bırakılmayan antibakteriyel kaplamanın absorpsiyon şiddetine yaklaşmaktadır. Bu bize, asidik ortamın, kaplamada bulunan gümüşün yapıdan aşınması üzerine çok fazla etkisi olmadığını göstermektedir. Şekil 4.25b, distile suya (pH 5.5) maruz bırakılan antibakteriyel kaplamalarda bulunan gümüşün absorpsiyon bandındaki değişimi zamana bağlı olarak göstermektedir. Şekil 4.25b'den görüldüğü üzere, absorpsiyon bandı şiddetindeki değişim, pH=3 solüsyonuna maruz bırakılması durumundaki değişime benzemektedir. Gün sayısı arttıkça absorpsiyon band şiddeti azalmaktadır ve zaman geçtikçe, bu azalış yerini artışa bırakmaktadır. PH=3 ve pH=5.5 ortamları kendi aralarında karşılaştırıldığında, kaplamaların distile suya maruz bırakılmaları zamana bağlı olarak, absorpsiyon şiddetinde daha fazla azalmaya neden olmaktadır. Bu bize, pH=5.5 solüsyonun kaplamada bulunan gümüşün yapıdan daha fazla aşınımına neden olduğunu göstermektedir. Kimyasal dayanıklılık testi süresince kullanılan solüsyon daha bazik değerlere doğru gittikçe, kaplamadaki gümüşün sistemden daha fazla aşındığı bulunmuştur. Şekil 4.25c, pH=10 solüsyonuna maruz bırakılan kaplamaların, gümüş absorpsiyon şiddetindeki değişimi, zamana bağlı olarak göstermektedir. Şekil 4.25c'den



Şekil 4.25 Al/Ag=1 molar orana sahip gümüş aşılansmış silika sollar ile 1-kat kaplanan cam altlıklarının, değişik pH değerlerine **a)** pH=3, **b)** pH=5.5, **c)** pH=10 sahip solüsyonlara maruz bırakılması ile yapılan kimyasal dayanıklılık testi sonrası zamana bağlı UV-vis analiz sonuçları

görüldüğü üzere, pH=10' a maruz bırakılan kaplamaların gümüş absorpsiyon şiddeti zaman içinde, düzenli olarak azalmaktadır ve 7 gün sonunda minimuma ulaşmaktadır. Yüksek pH değerlerinde kimyasal koruyona maruz bırakılan kaplamalarda daha fazla gümüşün sistemden aşınmasının nedeni olarak, daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi, gümüşü barındıran silika ağ yapısının yüksek pH değerlerinde hızla bozulması ve camsı silikatın aşınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kimyasal dayanım testlerinden bulunan diğer bir bulgu ise, sol yapım aşamasında eklenen Al bileşiğininin $(AlNO_3)_3 \cdot 9H_2O$, gümüşün silika matristen daha yavaş salınmasını sağlayarak, kimyasal dayanıklılığını arttırmasıdır ve bu etki daha fazla yüksek pH=10 solüsyonuna maruz bırakılan kaplamalarda gözlemlenmiştir. Şekil 4.26, pH=10 solüsyonuna maruz bırakılan gümüş aşılansmış silika kaplama ve alumina ihtiva eden antibakteriyel kaplamada bulunan gümüşün absorpsiyon şiddetindeki değişimi, zamana bağlı olarak göstermektedir. Şekil 4.26'den görüldüğü gibi, gümüşün yapıdan aşınımını gösteren, gümüş absorpsiyon saçınımadaki fark, Al/Ag=1 molar orana sahip sol ile kaplandıktan sonra pH=10 solüsyonuna



Şekil 4.26 a) $Al/Ag=0$ ve **b)** $Al/Ag=1$ molar orana sahip gümüş aşılansmış silika sollar ile 1-kat kaplanan cam altlıklarının, $pH=10$ değerine sahip solüsyonlara maruz bırakılması ile yapılan kimyasal dayanıklılık testi sonrası zamana bağlı UV-vis analiz sonuçları

maruz bırakılan numunelerde, $Al/Ag=0$ molar oranına sahip kaplamalara göre daha azdır. Gümüş absorpsiyon şiddetinin daha az olması $Al/Ag=1$ molar orana sahip kaplamalarda, gümüşün sistemden erozyon ile ayrılmasının daha yavaş olduğunu göstermektedir. Bu kaplama dayanıklılığının artırılması yönünde daha önceki bölümlerde önerilen iyonik AlO_4^- oluşturan Al bileşenin eklenmesinin etkili bir yol olduğunu göstermektedir.

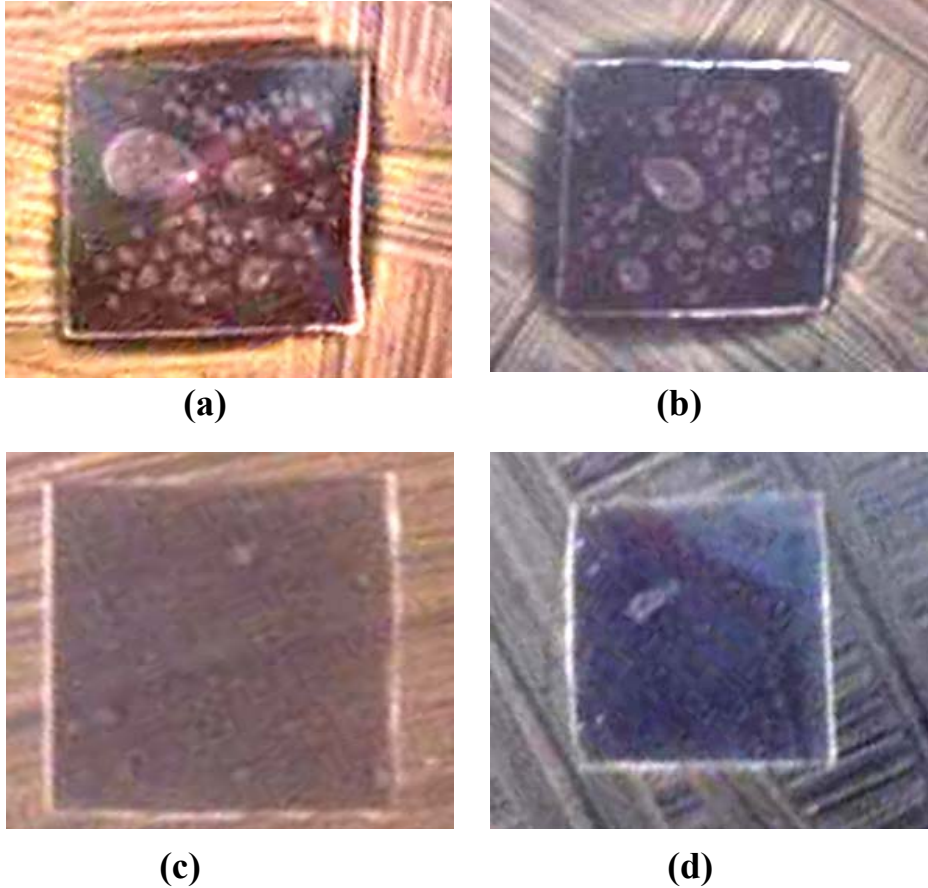
4.3.3.2 Alüminyum ihtiva eden gümüş aşılansmış silika kaplamaların antibakteriyel aktivitesi

Yapısal ve kimyasal karakterizasyonu tamamlanan kaplamaların, antibakteriyel testleri yapılmış ve bulunan sonuçlar, malzeme karakterizasyon sonuçları ile ilişkilendirilmiştir. Yapılan antibakteriyel testlerde hastane bakterisi olarak da bilinen *Staphylococcus Aureus* bakteri kullanılmıştır. Referans biyosit olarak ise CIP (Ciproxin) antibiyotik kullanılmıştır. Alüminyum ihtiva eden kaplamalarda, antibakteriyel özelliğin sıcaklık ve kaplama sayısı ile nasıl değişim gösterdiği incelenmiştir. Antibakteriyel test gözlemleri, optik olarak bakteri çoğalmasının engellendiği alanların belirlenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Antibakteriyel test prosedürü: Antibakteriyel test prosedürü esnasında yapılan agar, bakteri kültürü ve testin uygulanması, raporun bu bölümünde 2.4 nolu alt başlığında açıklanan işlemlerin aynısıdır. Alüminyum ihtiva eden silika kaplamaların antibakteriyel özellikleri sadece, *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı yapılmıştır. Uygulanan kalsinasyon sıcaklığının, kaplama sayısının ve ilave edilen alüminyum bileşiği miktarının, alüminyum içeren gümüş aşılansmış silika kaplamaların antibakteriyel özellikleri üzerine etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığının antibakteriyel aktiviteye etkisi: $Al/Ag=1$ molar oranına sahip, değişik sıcaklıklarda ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) ısıtılma maruz bırakılmış 3-kat kaplamaların antibakteriyel test sonuçları Şekil 4.27' de gösterilmektedir. Alüminyum ihtiva eden kaplamaların antibakteriyel özelliklerinin ısıtılma ile göstermiş olduğu değişim, $Al/Ag=0$ molar oranına sahip kaplamaların, antibakteriyel performansları ile benzerlik arz etmektedir. Şekil 4.27'den görüldüğü üzere, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ de ısıtılma tabii tutulmuş kaplamalarda antibakteriyel özellik tespit edilirken, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda kalsinasyona tabii tutulmuş kaplamalarda herhangi bir antibakteriyel özelliğe rastlanılmamıştır. Alüminyum nitrat bileşiği AlO_4^- tetrahedrasını oluşturmakta ve bu iyon gümüş ile bağlanarak gümüşün iyonik formda kalmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan ısıtılma

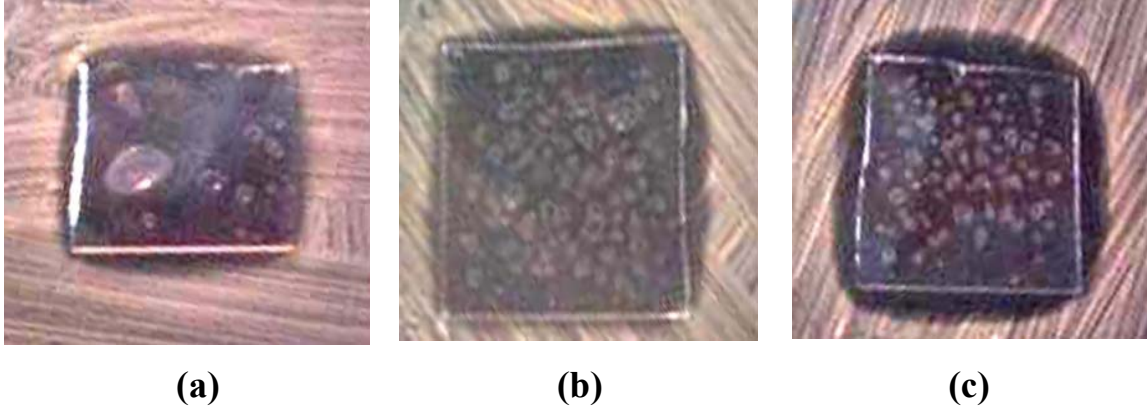
işlem ile birlikte gümüş iyonu, elektron vererek metalik forma geçmeye çalışmaktadır. Bu ikili yarışta, ısıl işlem sonucu gümüşün metalik forma geçme mekanizmasının, daha baskın olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.27'den görüldüğü üzere her iki molar orana sahip kaplamalar için 100 ve 300°C sonrası, antibakteriyel özelliğin varlığını ispatlayan, bakteri kolonilerinin çoğalmasının engellendiği zonlar gözlemlenmiştir. Bu bize yapıda hala bir miktar metalik gümüş olduğunu göstermektedir. Bu nedenle iyonik gümüşün, ısıl işlem ile birlikte metalik forma geçtiği düşünülmektedir.



Şekil 4.27 Al/Ag=1 molar oranına sahip gümüş aşılansmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında **a)** 100°C, **b)** 300°C, **c)** 500°C ve **d)** 700°C 2 saat süresince ısıl işleme tabi tutulan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.

Yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme maruz bırakılmış kaplamaların (500°C ve 700°C), antibakteriyel özellik göstermemesinin nedeninin Al/Ag=0 molar oranına sahip kaplamalar ile aynı nedeni taşıdığı düşünülmektedir. 300°C sonrası gümüşün oksitlendiği ve 500°C sonrası, cam altlığa difüzyon ettiği XPS ile ispatlanmıştır ve difüzyon sonucu gümüşün yüzeyde bulunmaması nedeni ile antibakteriyel özellik göstermediği düşünülmektedir.

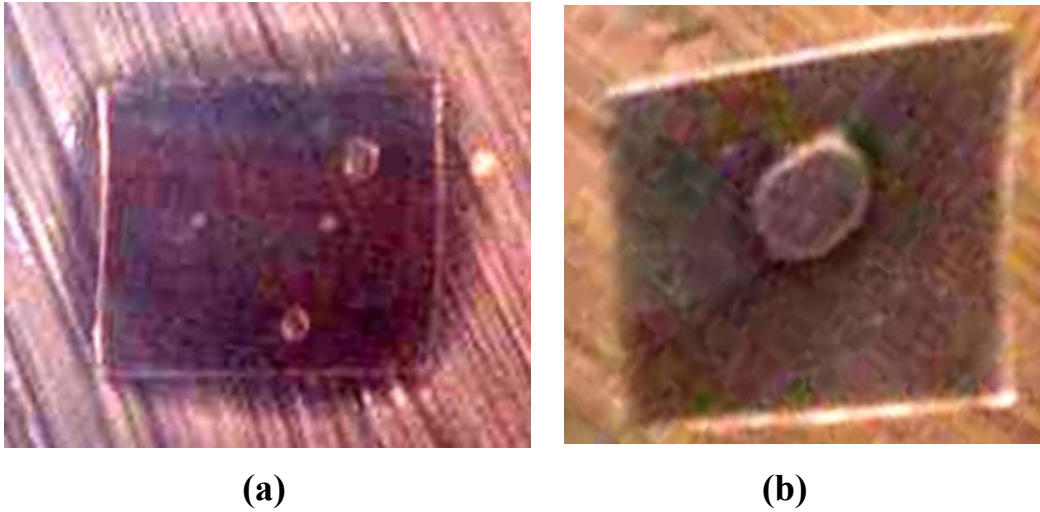
Kaplama sayısının antibakteriyel aktiviteye etkisi: Al/Ag=2 molar oranına sahip, 100 °C de ısıl işleme görmüş 1, 3 ve 5-kat kaplamaların, antibakteriyel test sonuçları Şekil 4.28'de gösterilmektedir. Şekil 4.28'de görüldüğü gibi, aynı ısıl işlem sıcaklığı ve Al/Ag molar oranı için, kaplama sayısı arttıkça bakteri kolonilerinin çoğalmasının engellendiği alan artmıştır. Kaplama sayısı arttıkça, daha fazla miktarda gümüş nitrat solüsyonda bulunmaktadır, buna paralel olarak daha fazla miktarda metalik gümüş oluşma şansı bulunmaktadır. Kaplama sayısı ile birlikte antibakteriyel özelliğin artmasının diğer nedenlerinin ise, kaplama sayısındaki artış ile birlikte, gümüşün cam altlığa doğru difüzyonunun zorlaşmasından ve aynı



Şekil 4.28 $Al/Ag=2$ molar oranına sahip gümüş aşılansız antibakteriyel solüsyon ile farklı sayılarda **a)** 1-kat, **b)** 3-kat ve **c)** 5-kat kaplandıktan sonra $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süresince ısıtılma maruz bırakılan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları

zamanda, kaplamanın daha homojen ve sürekli hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Alüminyum nitrat bileşiği miktarının antibakteriyel aktiviteye etkisi: Bu bölümde, ilave edilen alüminyum nitrat non hidrat bileşiğinin, aynı kalsinasyon sıcaklığı ve kaplama sayısı için, antibakteriyel performansa olan etkisi incelenmiştir. Şekil 4.29, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılma işlemi görmüş, $Al/Ag=1$ ve 2 molar oranına sahip solüsyonlar ile 1-kat kaplanmış numunelerin antibakteriyel özelliklerini göstermektedir.



Şekil 4.29 Farklı molar oranlarda alüminyum nitrat ihtiva eden **a)** $Al/Ag=1$ ve **b)** $Al/Ag=2$ molar oranına sahip gümüş aşılansız antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süresince ısıtılma işlemi tabii tutulan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları

Şekil 4.29'da görüldüğü üzere, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ısıtılma işlemi sonrası, $Al/Ag=1$ molar oranına sahip kaplama antibakteriyel özellik gösterirken, $Al/Ag=2$ molar oranına sahip kaplama göstermemektedir. Alüminyum miktarının artışı ile birlikte, antibakteriyel performanstaki düşüşün nedeninin, alüminyum nitrat bileşiğinin artırılması ile daha fazla miktarda AlO_4^- tetrahedrası oluşması ve buna paralel olarak, bağlanan gümüş iyonunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplama sayısı, sıcaklık parametrelerindeki artış, gümüşün metalik forma geçmesini hızlandırmaktadır. 1-kat kaplama, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ısıtılma işlemi ile birlikte, $Al/Ag=2$ molar orana sahip kaplamalarda metalik gümüş oluşumu için yeterli olmadığı anlaşılmaktadır. UV-vis sonuçları da bu anlamda, antibakteriyel test sonuçlarını desteklemektedir. Şekil 23, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılma işlemi görmüş, $Al/Ag=0, 1$ ve 2 molar oranına sahip

kaplamaların UV-vis analizlerini göstermektedir. Şekil 4.24’de görüldüğü üzere, gümüşe ait olan surface plasmon band, Al/Ag=0 ve 1 molar oranına sahip kaplamalar için bulunurken, Al/Ag=2 molar oranına sahip kaplamalar için gözlemlenmemiştir. Al/Ag=1 molar oranına sahip kaplamalarda, absorplama şiddetinde azalma görülmesine rağmen, hala 412 nm ‘de absorpsiyon bandının bulunması, yapıda metalik gümüşün bulunduğunu göstermektedir. Bu bize, Al/Ag=1 molar oranına sahip kaplamanın, tüm gümüşün iyonik formda oluşması için gerekli olan AlO_4^- iyonunun yeterli miktarda yapıda oluşturamadığını göstermektedir. Diğer yandan, alüminyum miktarının artışı ile birlikte, yapıda bulunan tüm gümüşün iyonik halde bulunabilmesinden dolayı, antibakteriyel özellik kaybolmuştur.

4.3.4 Silika arakatmanlı altlıklar üstüne yapılan kaplamaların performans özellikleri

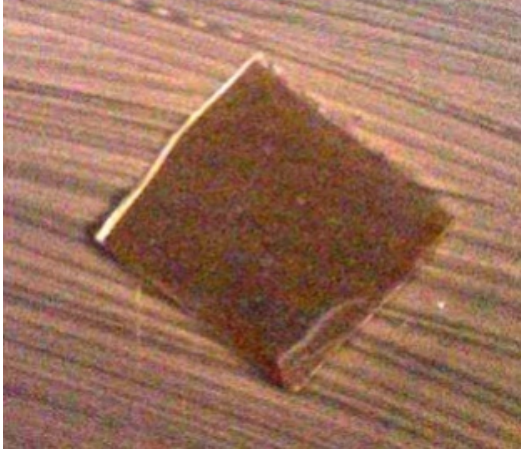
Direk cam altlık üzerine yapılan kaplamalarda, belirli bir kalsinasyon sıcaklığının üzerinde, gümüşün cam altlığa difüzyonu sonucu, antibakteriyel özelliğin kaybolduğu bulunmuştur. Antibakteriyel özelliğin yüksek sıcaklıklar işlem görmüş kaplamalarda korunurluğunun sağlanması için, gümüşün difüzyonunun engellenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Cam altlığın amorf yapıda olmasının, gümüşün difüzyonunu desteklediği düşünülmektedir. Antibakteriyel kaplamanın, daha düzenli bir yapı üzerine kaplanması halinde interdifüzyonun kısmen engellenebileceği düşünülmektedir. Bunun için daha önceden kimyasal kompozisyonu ve proses detayları optimize edilmiş gümüş aşılansmış antibakteriyel sol, silika sol ile kaplandıktan sonra, 600 °C de, 3 saat süresince ısıtılma tabi tutulmuş cam altlıklara uygulanmıştır. Silika kaplamanın, ısıtılma maruz bırakılmasının nedeni, kısmi kristalleşmeyi sağlayarak, yapının daha düzenli hale gelmesini sağlayarak, bu ara bariyerle gümüşün difüzyonunu engellemektir.

Bu bölümde, gümüş aşılansmış antibakteriyel solüsyon, daha önceden silika kaplama uygulanmış cam altlıklara farklı kaplama sayılarında uygulanmıştır. Gümüşün difüzyonun engellenerek antibakteriyel özelliğin korunurluğunun yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi sonrası sağlandığını ispatlamak için, silika üstüne yapılan kaplamalara antibakteriyel performans testi uygulanmıştır. Antibakteriyel performans testi esnasında, *Staphylococcus Aureus* bakteri türü kullanılmıştır.

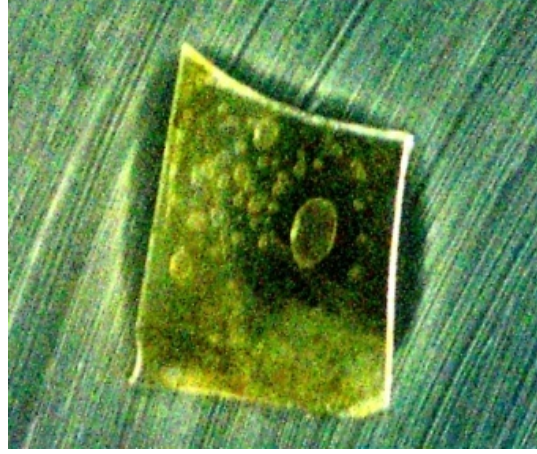
4.3.4.1 Silika kaplama üstüne yapılan kaplamaların antibakteriyel aktivitesi

Üretilen kaplamalarda antibakteriyel özelliğin, kalsinasyon sıcaklığı, gümüş aşılansmış antibakteriyel kaplama ve silika kaplama sayısı ile oluşan değişimi incelenmiştir.

Silika kaplamanın varlığının ve sayısının antibakteriyel aktiviteye etkisi: Gümüş aşılansmış antibakteriyel kaplama altına kısmi kristalleştirilmiş silika kaplamanın yapılmasının nedeni, gümüşün altlığa difüzyonunu engelleyerek, antibakteriyel özelliğin yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş numunelerde korunurluğunu sağlamaktır. Şekil 4.30, gümüş aşılansmış antibakteriyel solün doğrudan cam altlık ve silika kaplama üzerine 3-kat kaplandıktan sonra, 500 °C’ de ısıtılma maruz bırakılmış numunelerin *Staphylococcus Aureus* bakteri türüne karşı antibakteriyel aktivite göstermektedir. Şekil 4.30’da görüldüğü üzere, direk cam altlık üzerine, gümüş aşılansmış sol ile yapılan kaplama, antibakteriyel özellik göstermez iken, kısmi kristalleştirilmiş silika yapı üzerine yapılan kaplamaların, *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel direnç gösterdiği bulunmuştur.



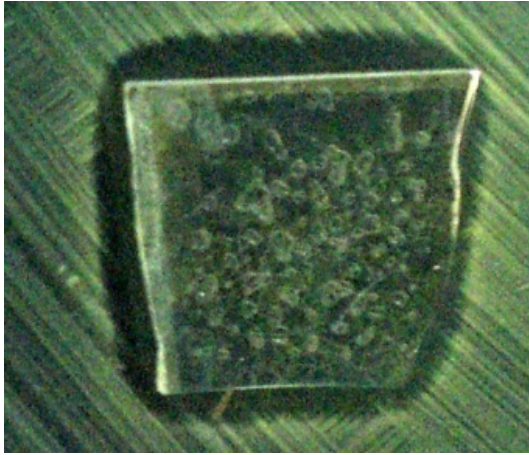
(a)



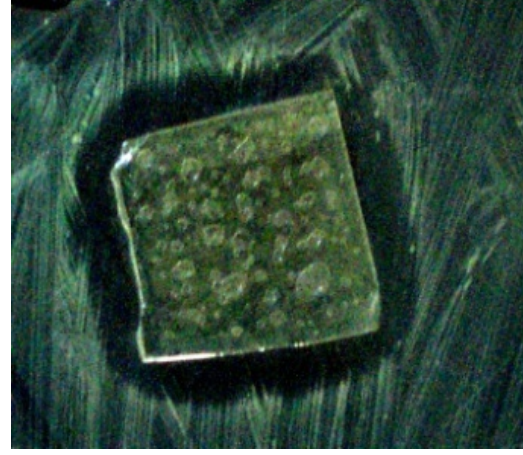
(b)

Şekil 4.30 a) Cam altlık ve **b)** 1-kat silika kaplama üzerine gümüş aşılantı antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra, 500 °C'de ısıtılma tabi tutulan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları.

Antibakteriyel kaplama altına uygulanan silika kaplamanın, numunenin antibakteriyel özelliğini desteklediğini gösteren diğeri bir bulgu ise, **Şekil 4.31**'de yer almaktadır. **Şekil 4.31**, 1-kat ve 3-kat silika kaplama üzerine 1-kat gümüş aşılantı antibakteriyel kaplama uygulandıktan sonra 100 °C' de ısıtılma tabi tutulmuş numunelerin *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel özelliğini göstermektedir.



(a)



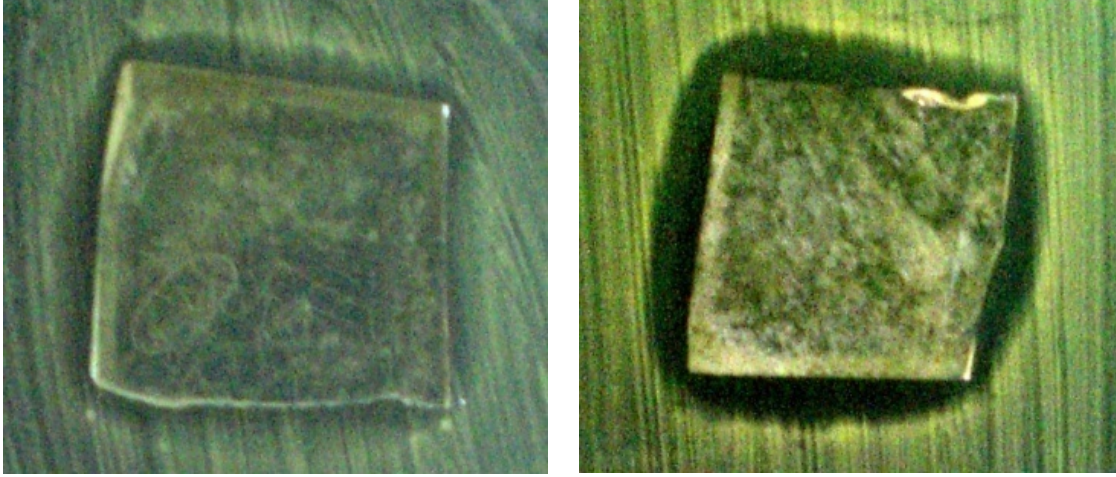
(b)

Şekil 4.31 a) 1-kat **b)** 3-kat silika kaplama üzerine gümüş aşılantı antibakteriyel solüsyon ile 1-kat kaplandıktan sonra, 100 °C'de ısıtılma tabi tutulan cam altlıkları *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları

Şekil 4.31' den görüldüğü gibi, uygulanan silika kaplama sayısı arttıkça, numunenin bakteri çoğalmasına karşı geliştirmiş olduğu efektif zon büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir.

Gümüş aşılantı antibakteriyel kaplama sayısının antibakteriyel aktiviteye etkisi: Silika kaplama üzerine uygulanan gümüş aşılantı antibakteriyel kaplama sayısının artmasının, antibakteriyel özellik üzerinde pozitif yönde etkisi olduğu bulunmuştur. Şekil 4.32, 1-kat silika kaplama üzerine, 1 ve 3-kat antibakteriyel kaplama uygulandıktan sonra elde edilen numunelerin *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel özelliğini

göstermektedir. Şekil 4.32'den görüldüğü üzere, gümüş aşılansmış antibakteriyel kaplama sayısı arttıkça, bakteri çoğalmasının engellendiği alan artmaktadır. Bu bize, gümüş içeren antibakteriyel kaplama sayısı artışının antibakteriyel özelliği desteklediğini göstermektedir.



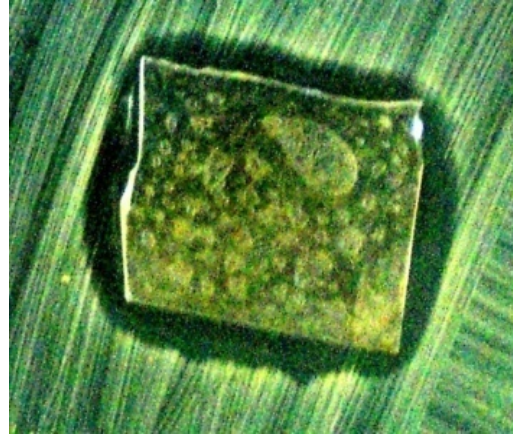
(a) **(b)**
Şekil 4.32 1-kat silika kaplama üzerine gümüş aşılansmış antibakteriyel solüsyon ile **a)** 1-kat, **b)** 3-kat kaplandıktan sonra herhangi bir ısı işlemine maruz bırakılmayan cam altlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları

Antibakteriyel özellikte oluşan bu pozitif değişimin, antibakteriyel kaplama sayısı arttıkça, kaplama yüzeyinde daha fazla metalik gümüş oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

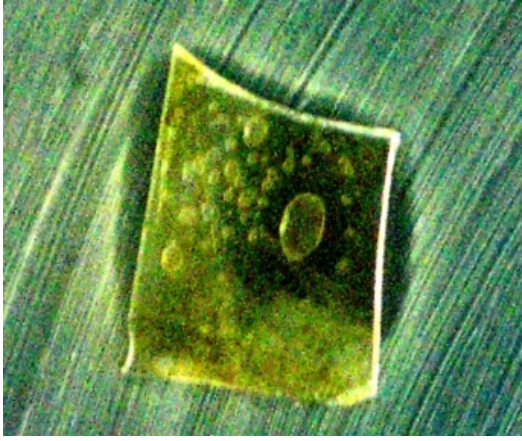
Kalsinasyon sıcaklığının antibakteriyel aktiviteye etkisi: Kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte, gümüşün altlığa difüzyonu nedeni ile antibakteriyel özelliğin 300 °C üzerinde ısı işlem görmüş direk cam üstüne uygulanan kaplamalarda kaybolduğu gözlemlenmiştir. Silika üstüne yapılan antibakteriyel kaplamalarda ise, antibakteriyel özellik 500 °C üzerine kadar korunabilmektedir. 700 °C de ısı işlem görmüş, silika üstüne yapılan kaplamalarda ise, antibakteriyel özelliğin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.33, 1-kat silika kaplama üzerine 3-kat antibakteriyel kaplama uygulandıktan sonra farklı ısı işlem sıcaklıklarına 2 saat süresince tabi tutulan numunelerin *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel direncini göstermektedir. Şekil 4.33'de görüldüğü üzere, kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte, bakteri çoğalmasının engellendiği efektif zon alanı azalmıştır ve 700 °C' de gerçekleştirilen ısı işlem sonunda ise tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir



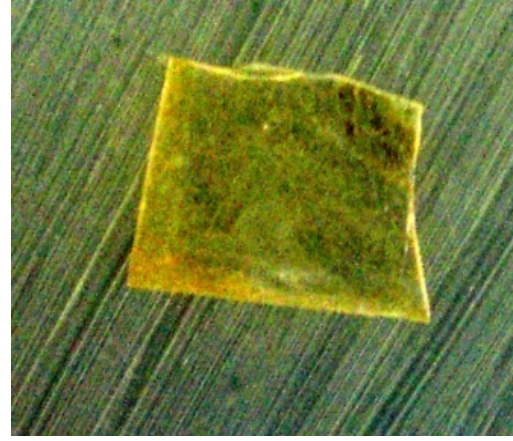
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.33 1-kat silika kaplama üzerine gümüş aşılanmış antibakteriyel solüsyon ile 3-kat kaplandıktan sonra farklı kalsinasyon sıcaklıklarında **a)** 100 °C, **b)** 300 °C, **c)** 500 ° ve **d)** 700 °C 2 saat süresince ısı işleme tabi tutulan cam alıtlıkların *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçları

4.4 Tartışma ve sonuçlar

Projenin bu kısmında elde edilen bulgular iki ana grupta özetlenebilir.

4.4.1 Değişik sol-jel parametrelerinin kaplama morfolojisine etkisi

- *Yaşlandırma zamanı:* Kaplama solüsyonları için yeterli sürelerde olmayan yaşlandırma zamanları, homojen ve sürekli olmayan kaplama morfolojisine neden olmaktadır.
- *Kurutma prosesi:* 70 °C' de 1.5 dakika süresince yapılan sıcak hava işlemi düzgün ve homojen kaplama morfolojisini sağlamaktadır.
- *Kaplama sayısı:* Kaplama sayısı arttıkça kaplamanın sürekliliği ve homojenliği artmaktadır. Çok katlı kaplamalar homojen kaplama morfolojisinde üretilebilmektedir.

4.4.2 Kaplamaların yapısal ve performans özellikleri

i. Gümüş aşılınmış silika bazlı kaplamaların yapısal performans özellikleri

- 300 °C' lik ısıtma işlemi sonucunda silika esaslı kaplama matrisi içinde atomik gümüş topkaları (cluster) ve metalik gümüş nanoparçacıkları elde edilmiştir. Gümüşün metalik formda olması kaplamanın renginin sarımsak olmasına neden olmaktadır.
- 500 °C ve 700 °C'lik ısıtma işlemleri sonucunda, atomik gümüş topkaları (cluster) kısmen çözünmüş ve daha homojen boyut dağılımı gösteren gümüş nanoparçacıkları elde edilmiştir.
- 500 °C'lik ısıtma işlemi sonucunda, kaplamanın rengi transparan hale gelmektedir. Bunun nedeninin, ısıtma işlemi esnasında, kritik boyuttan (yaklaşık 3-nm) küçük olan metalik gümüşün oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 700 °C' de ısıtma işlemi tabii tutulmuş kaplamalarda, yüzeyde metalik veya iyonik gümüşün varlığına rastlanılmamıştır. Bunun nedenini, bu ısıtma işlemi esnasında, gümüş nanoparçacıklarının yüzeyden iç kısımlara doğru difüzyon etmesidir. XPS ve AFM analizlerinde yüzeydeki bu kritik değişimi destekleyici yöndedir.
- Isıtma işlemi görmemiş ve 100 °C' de ısıtma işlemi görmüş kaplamaların hepsinde, tek kat kaplamalar hariç, 300 °C' de ısıtma işlemi görmüş kaplamaların antibakteriyel özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.
- 300 °C üzerinde ısıtma işlemi maruz kalan kaplamalarda metalik gümüşün cam altlığına difüzyon etmesinden dolayı antibakteriyel özelliğinin azaldığı tespit edilmiştir.
- Kaplama sayısı arttıkça, kaplamanın daha homojen ve sürekli hale gelmesinden dolayı antibakteriyel performansın göreceli olarak arttığı gözlemlenmiştir.
- Başlangıç gümüş miktarı arttıkça, kaplamada bulunan metalik gümüş miktarının artmasından dolayı, antibakteriyel özellikte iyileşme gözlemlenmiştir.
- Gümüş aşılınmış silika kaplamaların antibakteriyel özelliğinin, bakteri çeşidine göre farklılık gösterdiği bulunmuştur. *E.coli* bakteri türü ile *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidi karşılaştırıldığında, üretilen kaplamaların, *E.coli* bakteri türüne karşı daha etkili olduğu bulunmuştur.

ii. Alüminyum ihtiva eden antibakteriyel kaplamaların yapısal ve performans özellikleri

- Alüminyum ihtiva eden kaplamaların transparan ve kimyasal açıdan dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, yapıda bulunan gümüşün AlO_4^- iyonu ile bağlanarak iyonik formda kalmasından dolayıdır.
- Al/Ag=1 molar orana sahip kaplamalarda Al bileşiğinin ilavesi ile oluşan AlO_4^- iyonunun Ag^+ ile bağlanması sayesinde, gümüş absorpsiyon değerinde önemli bir azalma gözlemlenmiştir. Fakat 700 °C' de ısıtma işlemi görmüş Al/Ag=1 molar orana

sahip kaplamalarda, gümüş absorpsiyonun çıkması, yapıda hala bağlanmayan metalik gümüşün varlığını göstermektedir. Bu yüzden kimyasal dayanıklılık artırımı açısından, Al/Ag=1 molar oranın yeterli olmadığı, ve daha yüksek miktarda gümüş iyonunun bağlanmasını sağlamak için, Al/Ag=2 molar orana sahip kaplamaların uygulanması gerektiği bulunmuştur.

- Düşük pH=3' e maruz bırakılan tüm kaplamalarda (Al/Ag=0 ve 1), gümüşün silika matrisden erozyonunu gösteren, gümüş absorpsiyon şiddetinde önemli bir azalma gözlemlenmemiştir. Fakat, yüksek pH=7 ve 10 değerlerine sahip çözeltilere maruz bırakılan kaplamalar da, daha fazla miktarda gümüşün sistemden ayrıldığı bulunmuştur.
- Al/Ag=1 molar orana sahip, pH=10 solüsyona maruz bırakılan kaplamalarda, gümüş absorpsiyon şiddetindeki düşüşün, Al/Ag=0 molar orana sahip kaplamalara göre, daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle, Al(NO₃)₃.9H₂O bileşiğinin ilavesi ile, gümüşün erozyonunda yavaşlama olduğu ortaya konulmuştur.
- Al/Ag molar oranı arttıkça, daha fazla metalik gümüşün, AlO₄⁻ iyonu ile bağlanarak, gümüşün iyonik halde kalmasından dolayı antibakteriyel özellik zayıflamıştır.
- Kaplama sayısı arttıkça, kaplamanın homojenliğinin ve sürekliliğinin artmasından dolayı ve gümüşün difüzyonun kısmen engellenmesi nedeni ile, antibakteriyel performansta iyileşme gözlemlenmiştir.
- Kalsinasyon sıcaklığındaki artış, gümüşün difüzyonunu hızlandırmasından dolayı, 300°C üzeri ısı işleme tabi tutulmuş numunelerin antibakteriyel özellik göstermediği bulunmuştur.

iii. Silika kaplama üstüne yapılan antibakteriyel kaplamaların yapısal ve performans özellikleri

- Silika kaplama üstüne yapılan gümüş aşılınmış antibakteriyel kaplamalarda, metalik gümüşün cam altlığa doğru difüzyonu kısmen engellenmiştir ve böylece, antibakteriyel özellik 500 °C' de ısı işlem görmüş kaplamalarda da elde edilmiştir.
- Silika kaplamanın varlığının, yüksek sıcaklıklarda antibakteriyel özelliğin korunurluğunun yanında, düşük sıcaklıklarda kalsinasyon edilmiş numunelerde ise, bakteri çoğalmasının engellendiği efektif zon alanının büyümesine neden olduğu bulunmuştur.
- Silika kaplama üstüne yapılan kaplamalarda da, diğer kaplama tiplerinde olduğu gibi, kaplama sayısı arttıkça, kaplamanın homojenliği ve sürekliliğinin artmasından dolayı antibakteriyel özelliğin iyileştiği gözlemlenmiştir.
- Kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte ise, alt tabakada yer alan silika kaplamanın varlığından dolayı gümüşün difüzyonu yavaşlamasına rağmen 700 °C de yapılan ısı işlem sonunda, yüzeyde metalik gümüş kalmadığı gözlemlenmiştir. Bunun içinde, bu sıcaklıkta yapılan ısı işlem neticesinde, antibakteriyel özelliğin kaybolduğu bulunmuştur.

4.0 Öneriler

Sol-jel esaslı kaplamalarda ısı işlem kaplamanın kalsine edip silika matrisin kimyasal dayancı artırmak üzere yapılması zorunlu bir kaplama sonrası işlemdir. Aynı zamanda başlangıçta kaplama solüsyonunda iyonik durumda olan gümüşün nanoparçacık olarak oluşturulmasında termal işleme olmaktadır. Ancak kalsinasyonla gümüşün altlığa difüzyonu ile antibakteriyel özellik kaybolabilmektedir. Buna yönelik olarak cam altlık üstüne yapılan

silika bariyer kaplamaların düzenli bir yapıda, (tercihen kristalize olmuş) homojen ve yoğun olarak cam yüzeyine kaplanması ile gümüşün difüzyonunun etkili bir şekilde engellenmesi ve gümüşün yüzeyde kalması sağlanarak antibakteriyel aktivitenin artırıldığı kaplamalar oluşturulabilir. Bu tip kuvarz ince film kaplanmış modifiye edilmiş cam altıklar sol-jel dışında başka üretim teknikleriyle oluşturduktan sonra gümüş eklenme işlemi projede olduğu gibi sol-jel esaslı üretim süreçleriyle gerçekleştirilebilir. Yine benzer şekilde kuvarz altlık üstüne gümüş aşılınmış silika bazlı antibakteriyel kaplamaların kalsinasyon sonucu gümüşün difüzyonunun gerçekleşmemesi yüzünden bu çalışmada oluşturulan nominal kompozisyonlu harcı alem cam altıklar üstüne oluşturulan kaplamalara oranla ısı işlem sonucu değişimlere karşı ve genel anlamda daha dayanıklı olması beklenmektedir.

Bu çalışmanın ana konusu olan gümüş aşılınmış kaplamaların cam yerine metal gibi, özellikle titanyum alaşımları gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılan malzemeler uygulanmak üzere $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ hibrid matrisli olarak üretilmesi proje sonuçlarının bu yönde genişletilmesi mümkün olabilir. Bu hibrid kaplamalarda TiO_2 bileşeni kaplamanın benzer kimyada ve kompozisyonda olan metal yüzeye tutunmasında etkili olması öngörülmektedir.

BÖLÜM 5

Gümüş aşılantmış antibakteriyel/ alev geciktirici kaplamaların polyester esaslı tekstillere uygulanması

5.1 Özet ve genel bilgilendirme

Proje raporun bu bölümünde tekstil yüzeylerde çift fonksiyonel özelliği–antibakteriyel/alev geciktirici- bir arada sağlayan gümüş aşılantmış hibrid sol-jel kaplamaların üretim süreçleri ve özellikleri tartışılmıştır. Metalik gümüş parçacık ihtiva eden ve antibakteriyel potansiyeli bulunan kaplama solüsyonları, alev geciktirici özellik kazandıran fosfat bileşiiği ile birleştirilerek, tekstil yüzeylere kaplama sonrası yeni işlevler kazandırılmaya çalışılmıştır.

Özetle, tekstil yüzey hazırlanmasının ve kapma sonrası yıkama işlemlerinin sol-jel yöntemiyle hazırlanmış silika bazlı kaplamaların morfolojisine, metalik gümüş nano parçacıkların ve fosfor bileşenlerinin oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler, x-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji yayınımlı x-ışını (EDX) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonrasındaki kaplamaların özellikleri ve gümüş ve fosfor bileşenlerinin çözünümü ile ilgili değişimler, kaplanan kumaşların mikroyapısal, antibakteriyel ve alev geciktirme performansına bağlı olarak ele alınmıştır. Tüm çalışmalarda polyester esaslı ağartılmış standart tekstil yüzey kullanılmıştır.

Bu bölümde yapılan çalışmaların bir kısmı “*Flame retardant/antibacterial bi-functional coatings on textiles*” (Akköprü ve ark, 2007) başlıklı tebliği ile 2007 Aralık ayında İstanbul’da düzenlenen III. International Technical Textiles Congress isimli kongrede sunulmuştur (bkz Ek 4).

5.2 Deneysel gereç ve yöntemler

Tekstil yüzeylerin çift fonksiyonlu - antibakteriyel/alev geciktirici- solüsyonlarla kaplanması konusunda aşaağıda sıralanan şu çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

1. Kaplama öncesi yapılan tekstile uygulanan ön işlemlerin kaplama morfolojisine, dayanıklılığına ve antibakteriyel özelliğe etkisi,
2. Kaplama sayısının ve ısı işlemin kaplama morfolojisine olan etkisi,
3. Kaplama sonrası yıkama işleminin kaplamanın aşınmasına olan etkisi,
4. Üre ilavesinin antibakteriyel performansa ve alev geciktirme direncine olan etkisi,

Bu çalışmalarda SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDX enerji yayınımlı x-ışını ve XRD gibi daha önceki sistemlerde kullanılan analitik teknikler kullanılmıştır. Ayrıca kaplanan tekstil yüzeylerin *Staphylococcus Aureus* (gram pozitif) bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performansları diffusion assay method yardımı ile incelenmiştir. Ek olarak kaplanan kumaşların, alev direnç ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Tekstil yüzeylerin kaplanmasında kullanılan solüsyonların hazırlanması

Tekstil yüzeylerinin kaplanması sırasında, iki farklı solüsyon tipi hazırlanmıştır. Bunlardan birincisi, metalik gümüş ihtiva silika esaslı antibakteriyel sol, ikincisi ise fosfat bileşiğinin ilavesi ile antibakteriyel performansın yanında, alev geciktirici özelliğin de kumaşlara kazandırılması için hazırlanan hibrid soldür.

Gümüş aşılınmış antibakteriyel kaplama solünün hazırlanması: Antibakteriyel kaplama solünün hazırlanmasında tetra-etil-ortosilikat (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich), gümüş nitrat (AgNO_3 , Aldrich), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck) ve damıtılmış (DI) su kullanılmıştır. Formulasıdaki (AgNO_3)/(TEOS) molar oranı 0.015'dir. Hazırlanış formülü ve proses parametreleri Tablo 5.1'de sunulmuştur.

Tablo 5.1. *Tekstil yüzeylere uygulanan antibakteriyel ve çift fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici kaplama solüsyonlarının hazırlanması*

<u>Gümüş aşılınmış antibakteriyel kaplama solüsyonu</u>	
$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$	
Formulası	TEOS: AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3
(Molar oranı)	1:0.015:2:8:0.015
Jelleşme zamanı	4-5 gün
<u>Antibakteriyel/alev geciktirici çift fonksiyonlu kaplama fonksiyonu</u>	
$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$	
Formulası	TEOS: AgNO_3 (NH_4) ₂ PO_4 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3
(Molar oranı)	1:0.015:0.2:3:12.4:0.6
Jelleşme zamanı	7-8 gün

İlk olarak ihtiyaç olan miktarda AgNO_3 distile su içerisinde çözündürülmüştür. Bu işlemde sonra 0.1M HNO_3 ve etanolün yarısı çözeltiye eklenerek karışım oda sıcaklığında 20 dakika boyunca A çözeltisini hazırlamak için karıştırılmıştır. Diğer beherde ise TEOS ve etanolün kalan kısmı B çözeltisini hazırlamak için 20 dakika karıştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra A çözeltisi B çözeltisine karıştırma esnasında yavaşça ilave edilmiş, katılma işlemi tamamen bittikten sonra karışım 100 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Antibakteriyel/alev geciktirici ikili özellikli kaplama solünün hazırlanması: Alev geciktirici özelliği kaplama solüsyonuna kazandırmak için di-amonyum hidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Merck) bileşiği kullanılmıştır. Yıkama sonrası antibakteriyel performansın ve alev geciktirici özelliklerin sürekliliğinin sağlanabilmesi için ayrıca üre ilavesi ile oluşturulmuş kaplama solüsyonları hazırlanmıştır. Sonuç olarak, iki tip antibakteriyel/alev geciktirici özellikli kaplama solü elde edilmiştir. Bunlardan birincisi di-amonyum hidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Merck) çözeltisinin diğeri ise di-amonyum hidrojen fosfat bileşiği ile birlikte ürenin antibakteriyel kaplama solüne eklenmesiyle oluşturulmuştur. Öncelikle, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ veya $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve üre karışımı distile su içerisinde çözündürülmüş, çözeltinin pH değeri, gümüş aşılınmış antibakteriyel kaplamayla aynı değere ulaşmak için, 1M HNO_3 ekleyerek 2'ye düşürülmüştür. Karışım daha sonradan 30 dakika boyunca 40-50 °C'de karıştırılmıştır. Solün hazırlanış formülü Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

5.2.2 Kumaş yüzeylere uygulanan ön işlemler, kaplama ve kaplama sonrası işlemleri

Her iki durum içinde tekstil yüzeylerine kaplama prosesinde kullanılan sollar 2 gün yaşlandırma sürecinden geçirilmiştir. Kaplamadan önce polimer bazlı kumaş örnekleri (1.5x1.5 cm boyutundaki) kimyasal olarak ön işleme tabii tutulmuştur. Ön işlem tekstil numunelerinin etanole (Merck, 200 proof) veya hidrojen peroksit (H₂O₂, Merck 30 %) oda sıcaklığında 10 dakika boyunca daldırılması ile yapılmıştır. Kaplamalar, yüzey işlemine maruz bırakılan tekstil, kaplama solüne 15 dakika boyunca daldırılması sureti ile gerçekleştirilmiştir. Kaplanan tekstiller etüvde 100 °C'de 1 saat boyunca kurutulmuş ve ısıl işlem sonrasında distile suda veya deterjanda 70 °C'de 15 dakika boyunca yıkama işlemine maruz bırakılmışlardır. Seçilen bazı numuneler yıkanmadan hazırlandıkları şekilde bırakılmıştır.

Buna ek olarak çok katmanlı kaplamalar (1-kat, 2-kat, 3-kat) hazırlanmıştır. Katmanlar arasında, kumaş 10 dakika süresince etanol ile ön yüzey işlemine, daha sonra ise 70 °C de 15 dakikalık ısıl işleme tabii tutulmuştur.

5.2.3 Antibakteriyel aktivite tespiti

Yapısal ve kimyasal karakterizasyonu tamamlanan kaplamaların, antibakteriyel testleri *disk diffusion assay* metodu ile yapılmış ve bulunan sonuçlar, malzeme karakterizasyon sonuçları ile ilişkilendirilmiştir. Yapılan antibakteriyel testlerde, yine hastane bakterisi olarak da bilinen *Staphylococcus Aureus* bakteri kullanılmıştır. Referans biyosit olarak ise CIP (Ciproxin) antibiyotik kullanılmıştır. -80 °C de dondurularak saklanan bakteri, 37 °C de eritildikten sonra, kanlı agar (Blood Agar, Merck) ihtiva eden petrilere ekilerek, 37 °C de 48 saat inkübe edilip, bakteri kolonilerinin hızla çoğalmaları sağlanmıştır. Daha sonra çoğaltılan bakteri kolonileri, Mueller-Hinton Agar, (Merck) içeren petrilere ekilmiştir. En son aşamada ise, numune yüzeyleri, bakteri kolonileri ile temas edecek şekilde yerleştirilerek, 24 saat inkübe edilip, bakteri kolonosindeki azalma, mikroskop yardımı ile belirlenmiştir.

5.2.4 Alev geciktirme (yanmazlık) testleri

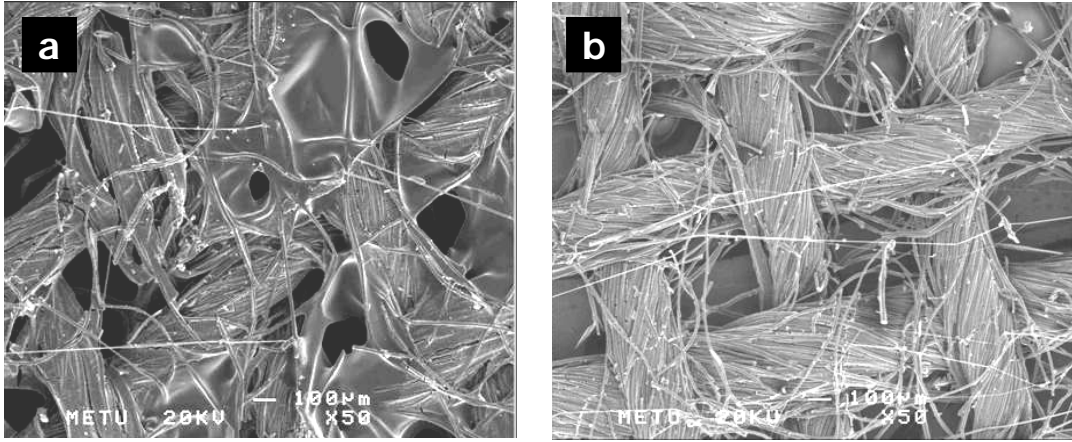
Kaplanan kumaşların alev direnci, alev ilerlemesinin süreye bağlı olarak (0-30 saniye) değişiminin incelemesiyle gerçekleştirildi. Alev direnç ölçümleri kaplanan kumaş örneklerine (1x15 cm) açık havada uygulandı.

5.3 Teknik ve bilimsel bulgular

5.3.1 Tekstil yüzey hazırlama işlemlerinin kaplama morfolojisine, kararlılığına ve antibakteriyel özelliğe etkisi

Farklı ön işlemlerden geçirilip aynı kaplama solüsyonlarına ve son işlemlere tabii tutulan kumaşların SEM mikrografları Şekil 5.1'de verilmiştir. Her koşulda kaplama çözeltisi olarak gümüş nitrat içeren antibakteriyel sol ve son işlem olarak 1 saat 100 °C 'de ısıtma uygulanmıştır.

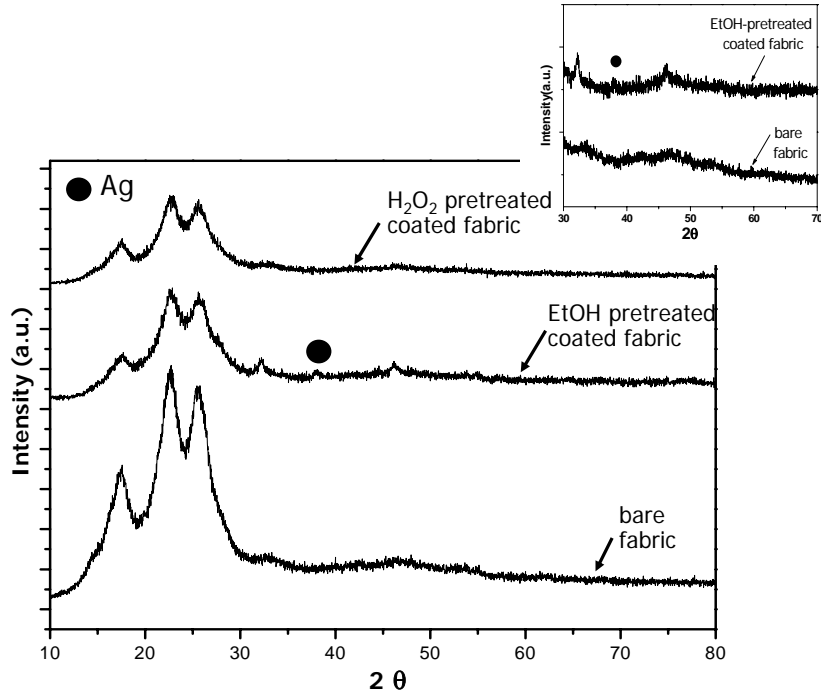
Şekil 5.1’de gösterildiği gibi etanol ile işlem görmüş kumaş yüzeyinde kısmi taşma görülmüştür. Kaplama hidrojen peroksitle ön işlem görmüş kaplamalara göre daha güçlü olup,



Şekil 5.1 Gümüş aşılantı antibakteriyel sol ile kaplanan, **a)** etanol **b)** hidrojen peroksit ile ön yüzey işlemine tabi tutulan kumaşların SEM mikrografları. Kumaş örnekleri kaplama sonrasında 100 °C’de 1 saat süresince ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır.

kaplama solüsyonu lifleri bölgesel birikmeyle sarmıştır. Aynı zamanda hidrojen peroksitle işlem görüp kaplanmış kumaş örneklerine göre daha iyi yapışma özelliği görülmüştür.

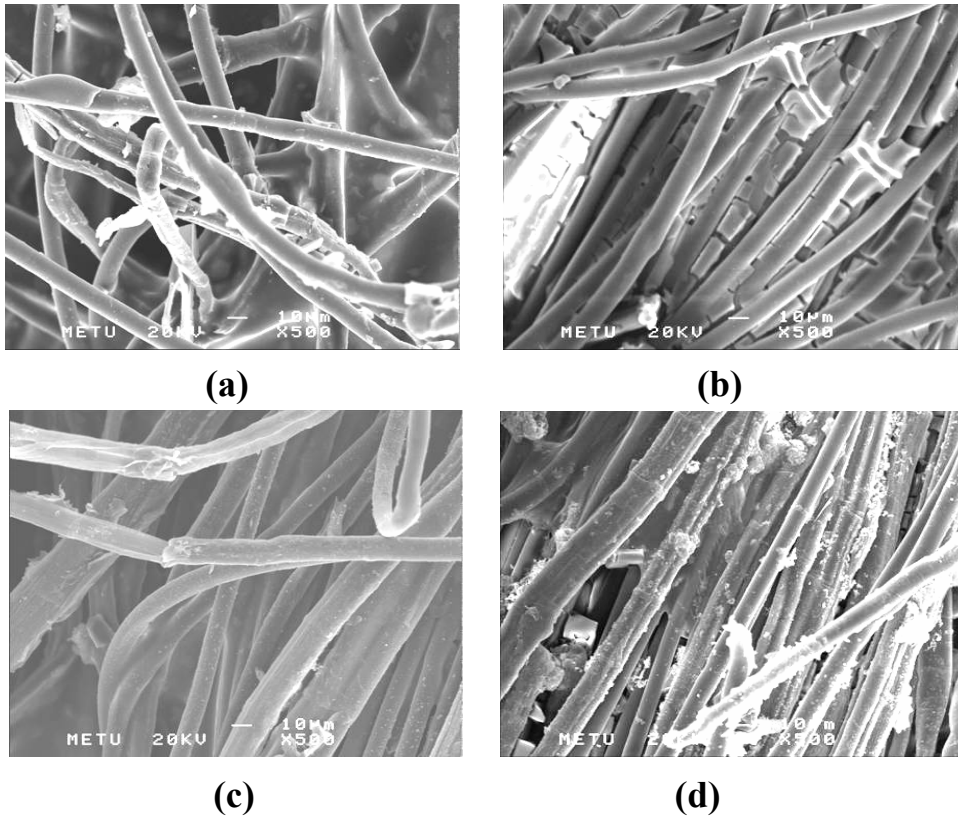
Şekil 5.2’de gösterilen XRD sonuçları, yüzey işlem prosesinin kaplamanın bağlanmasına olan etkisi açısından SEM sonuçlarını desteklemektedir. Şekil 5.2, etanol veya hidrojen peroksit ile yüzey işlemi görmüş, ham ve gümüş aşılantı solerle kaplanan kumaşların XRD analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5.2 Ham ve etanol veya hidrojen peroksit ile 15 dakika boyunca oda sıcaklığında yüzey işlemine maruz bırakıldıktan sonra gümüş aşılantı antibakteriyel sol ile kaplanan kumaşların XRD analiz sonuçları. Ekteki küçük grafik, gümüş saçınımının arka plan içerisinde daha iyi tanımlanabilmesi için, ham ve etanol ile yüzey işlemi yapıldıktan sonra kaplanan kumaşın yavaş çekimde elde edilen XRD sonuçlarını göstermektedir.

Tüm XRD grafiklerindeki, $2\theta = 15^\circ-30^\circ$, $2\theta \approx 33^\circ$ ve $2\theta \approx 47^\circ$ de olan üç ana saçınımın polyester bazlı tekstil kumaşa ait olduğu bulunmuştur. Kaplamayı belirleyen saçınımlar, camsı silika matrisi içinde bulunan kristalleşmiş gümüş dopant veya gümüş bileşikleridir. Etanol ile yüzey işlemine maruz bırakılan kumaşlarda gümüşe ait saçınımlardan sadece $2\theta \approx 38^\circ$ 'deki Şekil 5.2'de gözlemlenmektedir. Ancak arka plan içinde beliren gümüş saçınımı tekstil yüzeylerinin esas olarak XRD için çok uygun olmaması ve kaplama içinde bulunan gümüşün XRD hassasiyet limitleri anlamında eser miktarda olması nedeni ile çok kuvvetli değildir. Diğer taraftan, Şekil 5.2'den görüldüğü üzere, hidrojen peroksit ile yüzey işlemine tabi tutulduktan sonra gümüş aşınmış silika sol ile kaplanan kumaşların XRD difraktogramında gümüşe ait herhangi bir saçınım gözlemlenmemektedir. Bu yüzden antibakteriyel ve takip eden alev geciktirici kaplamaların uygulanmasında kumaşların yüzey ön hazırlama işlemi prosesinde, etanolle temizleme kullanılmıştır.

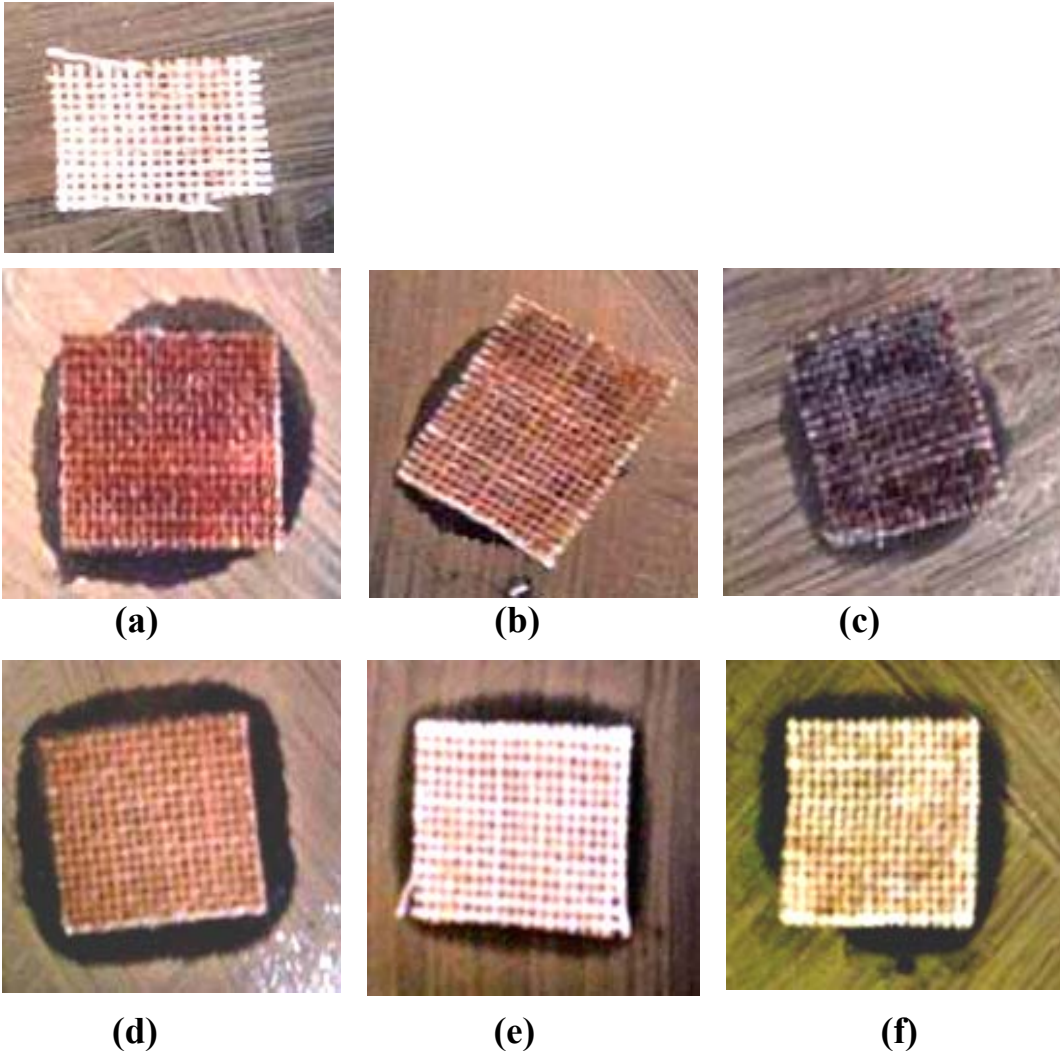
Yıkama öncesi, etanol ile ön işleme tabi tutulmuş kaplama, daha homojen, sürekli ve yapışma özelliği gösterirken, yıkama sonrasında, etanol ile yapılan ön işlemin aksine, hidrojen peroksit ile yapılan işlemin, kaplamanın yıkama sonrası aşınması açısından, daha olumlu sonuçlar yarattığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.3, distile su ve deterjanlı su ile yıkanmış, farklı ön işlem prosesinde geçmiş kaplamaların SEM mikrograflarını göstermektedir.



Şekil 5.3 Etanol ve hidrojen peroksit ile yüzey işlemine tabi tutulduktan sonra gümüş aşınmış silika sol ile kaplanan antibakteriyel kumaşların 500X büyütmedeki elektron mikroskop (SEM) görüntüleri. Etanol ile ön yüzey işlemine tabi tutulup, antibakteriyel sol ile kaplandıktan sonra **a)** distile su ve **b)** deterjanlı su ile yıkanmış kumaşların elektron mikroskop görüntüleri. Hidrojen peroksit ile ön yüzey işlemine tabi tutulup antibakteriyel sol ile kaplandıktan sonra **c)** distile su ve **d)** deterjanlı su ile yıkanmış kumaşların elektron mikroskop (SEM) görüntüleri.

Şekil 5.3'deki SEM mikrograflarına bakıldığında, aynı kumaşların yıkama sonrasında daha büyük büyütmeyle ve yaklaşık bir fiber boyutuna inildiği görülebilir. Bu görüntüler sol-jel

yöntemiyle hazırlanmış kaplamaların kararlılığına ve morfolojisine yıkamanın etkisini açıkça göstermektedir. Hem distile su hem de deterjanla yıkama işlemlerinden sonra önemli ölçüde kaplamanın kumaştan uzaklaştığı görülmüştür. Etanol ile işlem görmüş kumaşlarda kaplamaların aşınımı daha belirgindir ve liflerin arasındaki boşluğa yerleşmiş olan fazla kaplama yıkamadan sonra atılmış ve izole lifler açıkça gözlenebilmektedir. Diğer bir yandan, hidrojen peroksit ile işlem görmüş kumaşlarda, tek bir iplik parçasının ayrılmamış fiber demetlerinden oluşmasından dolayı, kaplamanın daha etkili bir şekilde bağlandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, hidrojen peroksit ile işlem görmüş kumaşlar ağsı yapıda yüzey özelliği gösteren fazla kaplama içermektedir. Elde edilen bulgular, etanol ve hidrojen peroksit ile ön işleme tabi tutulduktan sonra, farklı pH değerine sahip solüsyonlarda yıkama işlemine maruz bırakılan kaplamaların antibakteriyel test performans sonuçları ile uygunluk göstermektedir. Şekil 5.4, etanol ve hidrojen peroksit ile ön işlem yapılmış kaplamaların yıkama öncesi ve sonrası antibakteriyel performanslarını gösteren dijital fotoğraflarını göstermektedir.

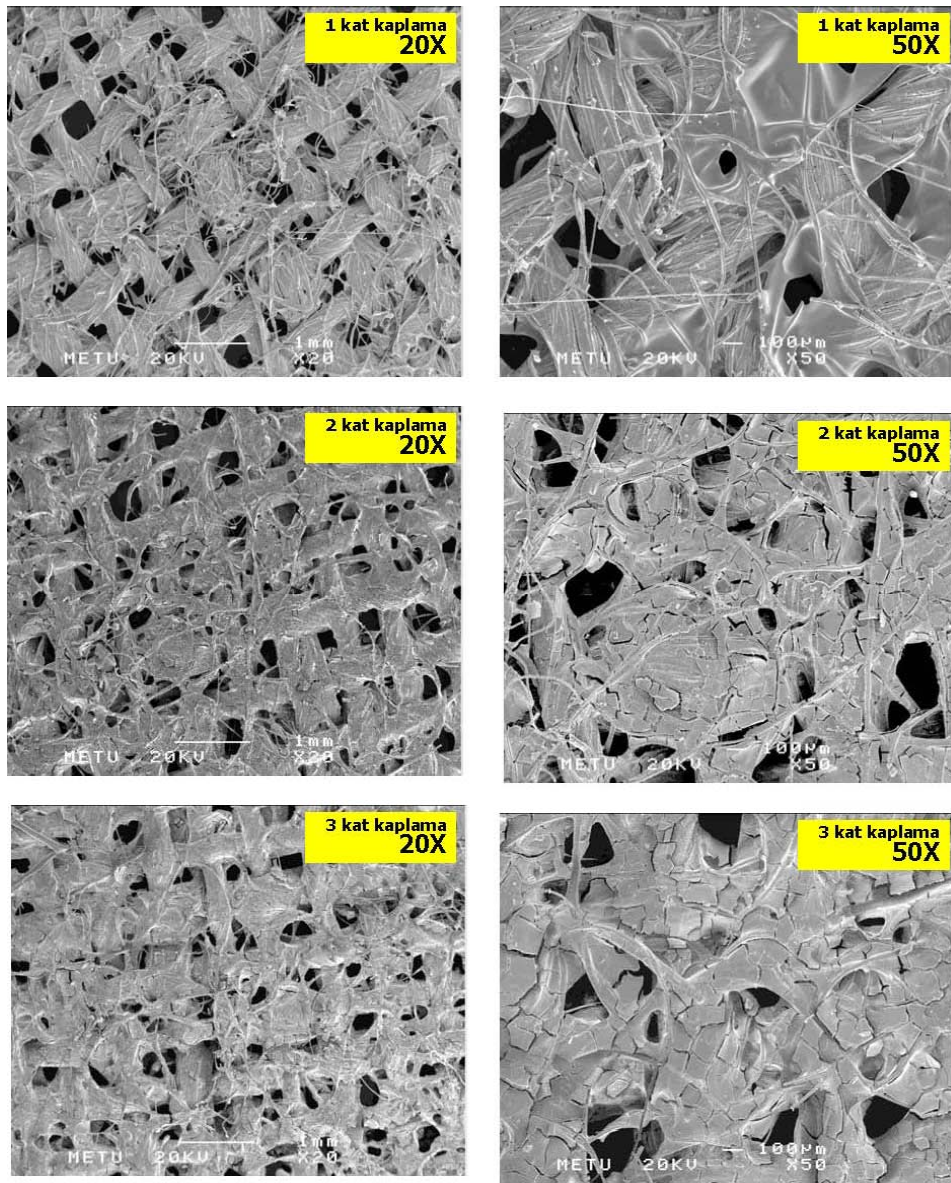


Şekil 5.4 Etanol ve hidrojen peroksit ile ön yüzey işlemine tabi tutulup, gümüş aşılantı ile kaplanan kumaşların yıkama öncesi ve sonrasında, *staphylococcus* (gram pozitif) bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performanslarını gösteren optik resimler. Etanol ile yüzey işlemine tabi tutulduktan sonra antibakteriyel sol ile kaplanan kumaşların **a)** yıkama öncesi, **b)** distile su ve **c)** deterjanlı su ile 70 °C'de 15 dakika boyunca gerçekleştirilen yıkama sonrası antibakteriyel test sonuçları. Hidrojen peroksit ile yüzey işlemi yapıldıktan sonra antibakteriyel sol ile kaplanan kumaşların **d)** yıkama öncesi, **e)** distile su ve **f)** deterjanlı su ile yıkama sonrası, antibakteriyel test sonuçları. Üst kısımda yer alan optik resim kontrol malzemesi olarak kullanılan ham kumaşın *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçlarını göstermektedir.

Şekil 5.4' den görüldüğü üzere, yıkama öncesi antibakteriyel testlerde, etanol ve hidrojen peroksit ile ön işlem yapılmış kaplamaların antibakteriyel performanslarında çok önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir. Buna karşın, distile ve deterjanlı su ile yıkama sonrasında, hidrojen peroksit ile ön işleme tabi tutulmuş kaplamaların etanol ile ön işlem yapılmış olanlara göre, aşınma direncinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, farklı yüzey işlemlerinin uygulanmasının, kaplamanın kumaşa bağlanma mekanizmasına ve kimyasal özelliklerine etkisi olduğunu ortaya çıkarmıştır ve sonuç olarak, hidrojen peroksit ile işlem görmüş kaplanan kumaşların kimyasal dayanıklılığının daha iyi olduğu bulunmuştur.

5.3.2 Kaplama sayısının ve ısıl işlemin kaplama morfolojisine olan etkisi

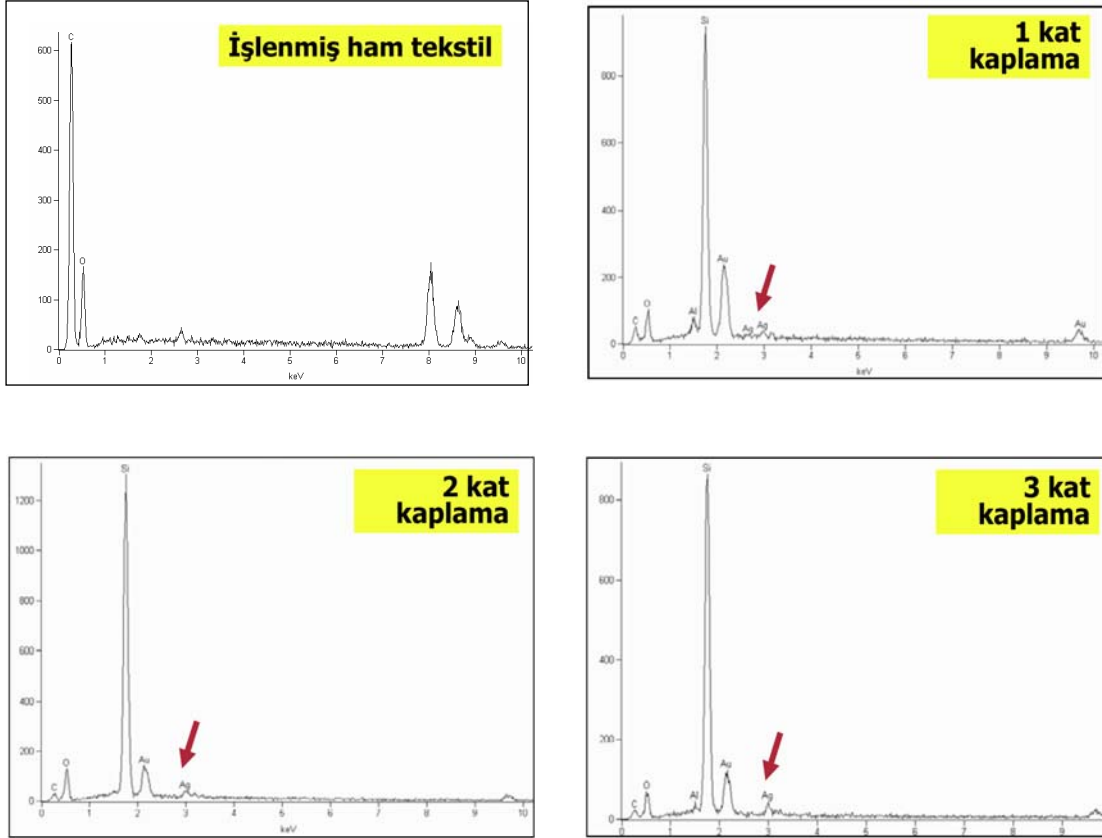
Kaplanan ve yıkanmamış yüzeylerin 20X ve 50X büyütmede elektron mikroskop görüntüleri Şekil 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Gümüş aşınmış silika esaslı solüsyonlarla 1-kat, 3-kat ve 5-kat kaplanmış tekstil yüzeylerinin, farklı büyütmelerdeki elektron mikroskop (SEM) görüntüleri

Bu şekildeki yüksek büyütmelemlerde net olarak görüldüğü üzere kaplama sayısı artıktça tekstil fiberlerin daha iyi kaplandığı görülmüştür. Çok katlı kaplamalar birbirini takip eden seri soğutma ve ısıtma (max. 70 °C) civarında ısıll işlemleri nedeniyle daha çatlaklı bir görünümde-dir.

Ek olarak, elektron mikroskop çalışmalarımda kaplamalarda gümüş varlığı EDX analizleriyle tespit edilmeye çalışılmıştır. EDX analiz sonuçları, Şekil 5.6 'da kaplanmamış numune, ve gümüş ihtiva eden silika sollar ile kaplanmış numuneler için karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir.



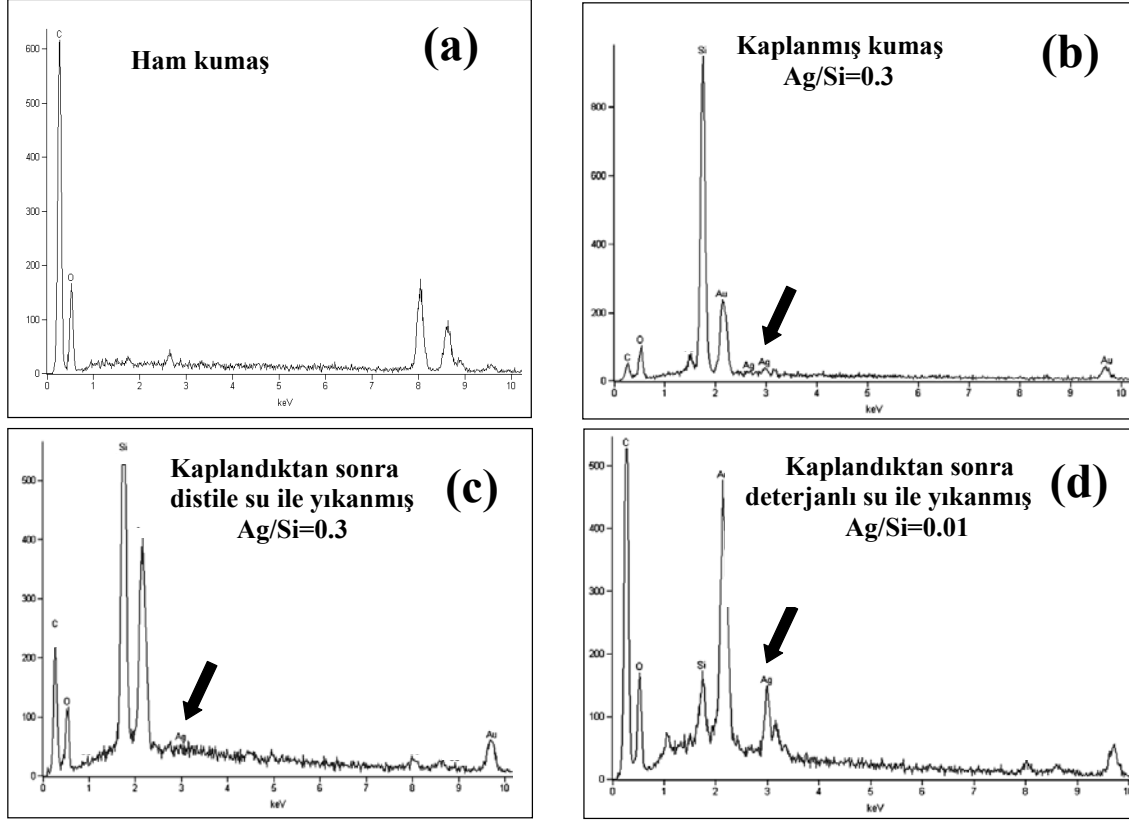
Şekil 5.6 Kaplanmamış tekstil yüzeyinin ve gümüş aşılammış silika esaslı solusyonlarla kaplanmış tekstillerin kimyasal kompozisyonunu yansıtan SEM-EDX analiz spektralleri. Kaplanmış numunelerde gümüşe ait ışımalar oklarla işaretlenmiştir. Adlandırılmamış diğer ışımalar tekstile ya da SEM incelemesi için gereken iletken altın filme aittir.

Görüldüğü üzere yaklaşık olarak 3 keV'de bulunan ve gümüşe ait olan ışıma sadece gümüş aşılammış sollarle kaplanmış numunelerde gözlemlenmektedir ve bu ışımamın şiddeti, doğru orantılı olarak, kaplama sayısı ile birlikte artmaktadır. Sunulan sonuçlara göre 3-kere kaplanmamış numunelerdeki gümüşe ait ışımamın şiddeti, 2-kere veya 1-kere kaplanmış numunelere göre daha fazladır. Sonuç olarak, kaplama sayısı artıktça daha fazla miktarda gümüş metalik forma geçmektedir. Buna karşın, kaplamadaki çatlak miktarı, kaplama sayısı ile birlikte arttığı için, kaplama daha süreksiz hale gelmektedir.

5.3.3 Yıkama işleminin kaplamaların aşınmasına etkisi

Kaplanan kumaşların kimyasal dayanıklılığını değerlendirebilmek için, iki farklı yıkama işlemleri uygulanmıştır. Yıkama işlemlerinin biri distile su ile pH= 5.5' da gerçekleştirilirken,

diğeri ise, deterjanlı su ile pH= 10-12’ de yapılmıştır. Her iki yıkama prosesi kumaşların 70°C’ de 15 dakika boyunca yıkama ortamına maruz bırakılması ile yapılmıştır. Şekil 5.7 ham, bir kez kaplanan ve kaplandıktan sonra değişik ortamlarda yıkanan kumaşların EDX analiz sonuçlarını göstermektedir.



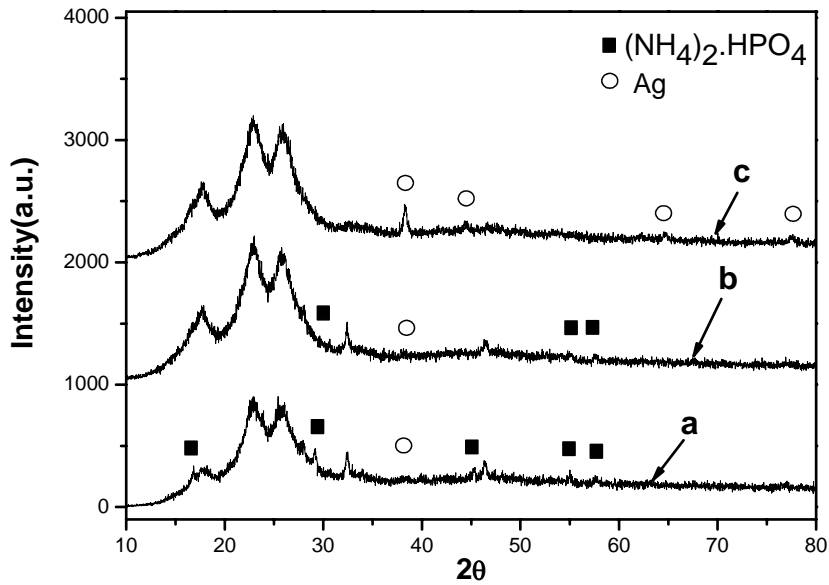
Şekil 5.7 a) Ham kumaşın ve gümüş aşınmış silika sol ile kaplanan antibakteriyel tekstil yüzeylerinin **b)** yıkama öncesinde ve **c)** distile su ile **d)** deterjanlı su ile 70 °C’de 15 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama sonrasındaki EDX analiz sonuçları.

Şekil 5.7a, ham kumaşın EDX analiz sonucunu göstermektedir ve bu spektrum da bulunan tüm ışınlar kumaşın yapısında bulunan polyestere aittir. Diğer taraftan, Şekil 5.7b’de, kaplanan kumaşın EDX analiz sonucuna bakıldığında, kaplamanın varlığını ispat eden gümüşe (3 keV) ve silikona (1.7 keV) ait ışınlar gözlemlenmektedir. Bir kez kaplanmış kumaşlarda Ag/Si atomik oranı 0.03 ‘dir. Kumaşların yıkanması EDX spektrumunda ki gümüş ışınmasını etkilemektedir. Şekil 5.7c’den görüldüğü üzere, kumaşların distile su ile yıkanmasından sonra, gümüşün ışınmasında önemli bir düşüş gözlemlenmesine rağmen, silikonun kaplamadan aşınımının daha az olduğu görülmüştür. Distile su ile yıkanan kaplanmış kumaşlar da Ag/Si atomik oranı 0.01 bulunmuştur. Deterjanlı su ile yıkanan kumaşlarda gümüşün ve silikonun aşınımında farklılıklar bulunmuştur. Sekil 5.7d’den görüldüğü gibi, deterjanlı su ile yıkanan kumaşların EDX analiz sonuçlarında, silikon ışınmasının şiddetinde önemli bir azalma gözlemlenmiştir. Detarjanlı su ile yıkanan kumaşlarda Ag/Si atomik oranı ise 0.8’dir ve Ag/Si oranındaki bu artış yıkama işlemi sırasında silika matriksin erozyonunu göstermektedir.

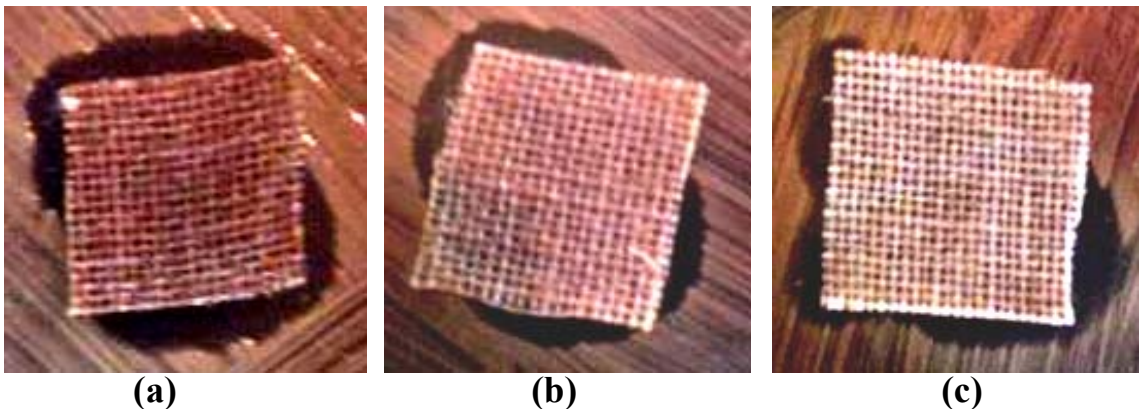
Gümüş ve silikonun aşınımı açısından benzer sonuçlar, Şekil 5.8’deki XRD analiz sonuçlarından görüldüğü gibi, gümüş ve fosfor solüsyonları ile kaplanan kumaşların değişik

ortamlarda yıkaması sonucunda gözlemlenmiştir. Şekil 5.8 aynı zamanda fosfor bileşiğinin kimyasal dayanımı hakkında da bilgi vermektedir. Kaplanan kumaşların distile su ve deterjanlı su ile yıkanması fosforun kaplamadan çözünmesine neden olmaktadır. Gümüş ve fosfor aşılansın sol ile kaplanan kumaşlarda, antibakteriyel kaplamalara benzer olarak, kaplamada bulunan gümüşün büyük bir miktarı distile su ile yıkama sırasında kaplamadan uzaklaşmaktadır. Buna karşın, gümüşün aşınımının deterjanlı su ile yıkama sırasında daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Gümüşün ve diamonyum hidrojen fosfat ihtiva eden ikili fonksiyonlu kaplamaların, antibakteriyel test sonuçları, EDX ve XRD sonuçları ile paralellik taşımaktadır. Şekil 5.9, ikili fonksiyonlu, antibakteriyel/alev geciktirici kaplamaların, yıkama öncesi ve değişik pH ortamlarında yıkama sonrası antibakteriyel performanslarını göstermektedir. Şekil 5.9'dan



Şekil 5.8 Antibakteriyel/ alev geciktirici dual fonksiyonel sol ile kaplanan kumaşların a) yıkama öncesi b) distile su ve c) deterjanlı su ile 70 °C'de 15 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama sonrası XRD analiz sonuçları.



Şekil 5.9 Üre içermeyen çift fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici sol ile kaplanan kumaşların a) yıkama öncesi, b) distile su ve c) deterjanlı su ile 70 °C'de 15 dakika boyunca gerçekleştirilen yıkama sonrası *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performanslarını gösteren optik resimler.

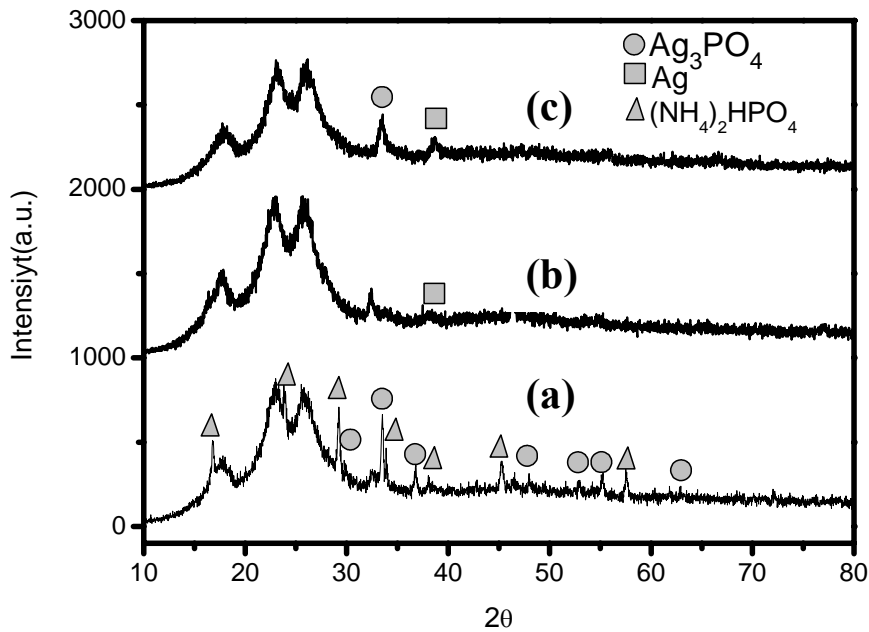
görüldüğü üzere, yıkanma işlemine tabi tutulmayan antibakteriyel/alev geciktirici kaplamalarda görülen antibakteriyel performans (bakteri koloni çoğalmasının engellendiği alan), distile ve deterjanlı su ile yıkama işlemine maruz bırakılan kaplamalarda, önemli ölçüde

azaldığı gözlemlenmiştir. Hem fosfat bileşiğinin hemde gümüşün yapıya daha iyi bağlanmasını sağlamak için, başlangıç solüsyonunun hazırlanması esnasında kullanılan fosfat bileşiğine üre ilavesi yapılmıştır.

5.3.4 Üre ilavesinin antibakteriyel performansa ve alev geciktirme direncine olan etkisi

İkili fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici kaplamalarda, başlangıç fosfat solüsyonuna üre ilavesi yapılmış ve kaplamaların değişik pH ortamlarına maruz bırakılmaları durumunda, gümüşün ve fosfat bileşiğinin aşınma direncinde önemli bir artış gözlemlenmiştir.

Şekil 5.10 üre ihtiva eden ikili fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici- kaplamaların, yıkama öncesi ve sonrasındaki XRD sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.10'dan görüldüğü üzere, üre ihtiva eden yıkanmamış kaplamalarda, gümüş, fosfat bileşiği (Ag_3PO_4) olarak bulunmaktadır ve yıkama sonrasında, gümüş fosfat ayrışarak, metalik gümüş oluşumu gözlemlenmektedir. Metalik gümüşün hem distile hem de deterjanlı su ortamlarında yıkama sonrası, sistemde bulunması, ürenin gümüşün sistemden erozyonunu geciktirdiğini göstermektedir. Deterjanlı su ile yıkamadan sonra, hala bir miktar gümüşün fosfat formunda bulunması deterjanlı suda daha az gümüşün sistemden aşındığını göstermektedir. Sonuç olarak, üre ilavesi ile, gümüşün, fosfat halinde yapıda oluşması, gümüşün ve fosfatın değişik ortamlara karşı dayanıklılığının artmasını sağlamıştır.

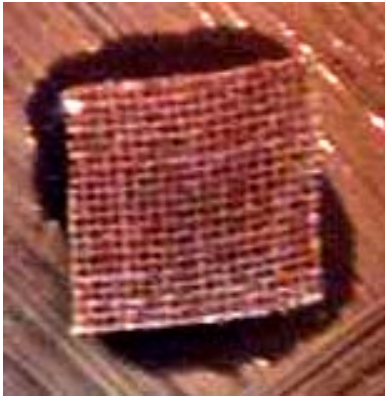


Şekil 5. 10 Üre ihtiva eden antibakteriyel/ alev geciktirici çift fonksiyonlu sol ile kaplanan kumaşların a) yıkama öncesi b) distile su ve c) deterjanlı su ile 70 °C'de 15 dakika boyunca gerçekleştirilen yıkama sonrasındaki XRD analiz sonuçları.

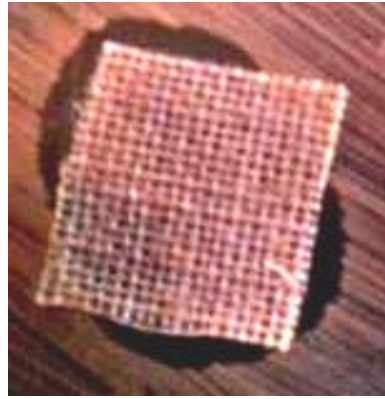
Ürenin, gümüşün aşınmasını engelleyerek ve yıkama sonrası hala yapıda bulunduğu, XRD analiz sonuçları ile birlikte, antibakteriyel test sonuçları ile de ispatlanmıştır. Şekil 5.11 üre ihtiva eden kaplamaların, yıkama öncesi ve sonrasında, antibakteriyel performanslarını göstermektedir.

Üre içermeyen kaplamaların antibakteriyel özellikleri ile karşılaştırıldığında, yıkama öncesi kaplamaların antibakteriyel performansını gösteren bakteri koloni çoğalımının engellendiği alan çok fazla farklılık göstermemesine rağmen, yıkama sonrasında, üresiz kaplamaların etkili

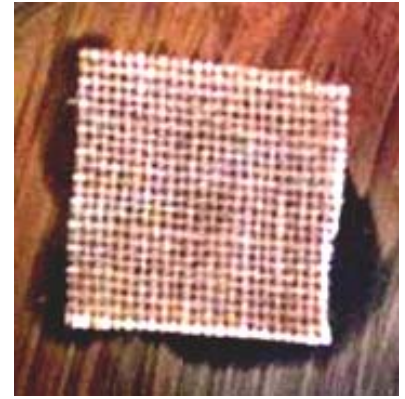
alan çapında önemli bir azalma gözlemlenirken, üreli kaplamalarda etkili alan çapının, yıkama sonrası aynı kaldığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden, ürenin özellikle, yıkama sonrasında, gümüşün sistemden aşınmasını engelleyerek, antibakteriyel özelliğin sürekliliğini sağladığı düşünülmektedir.



(a)



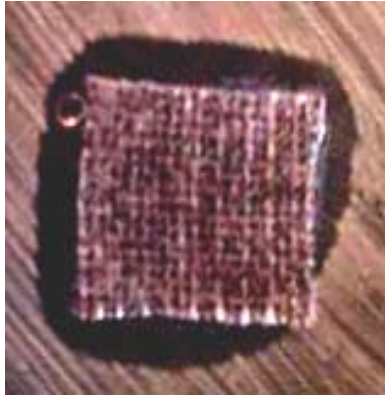
(b)



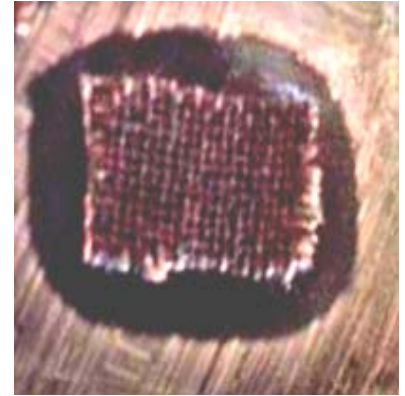
(c)



(d)



(e)



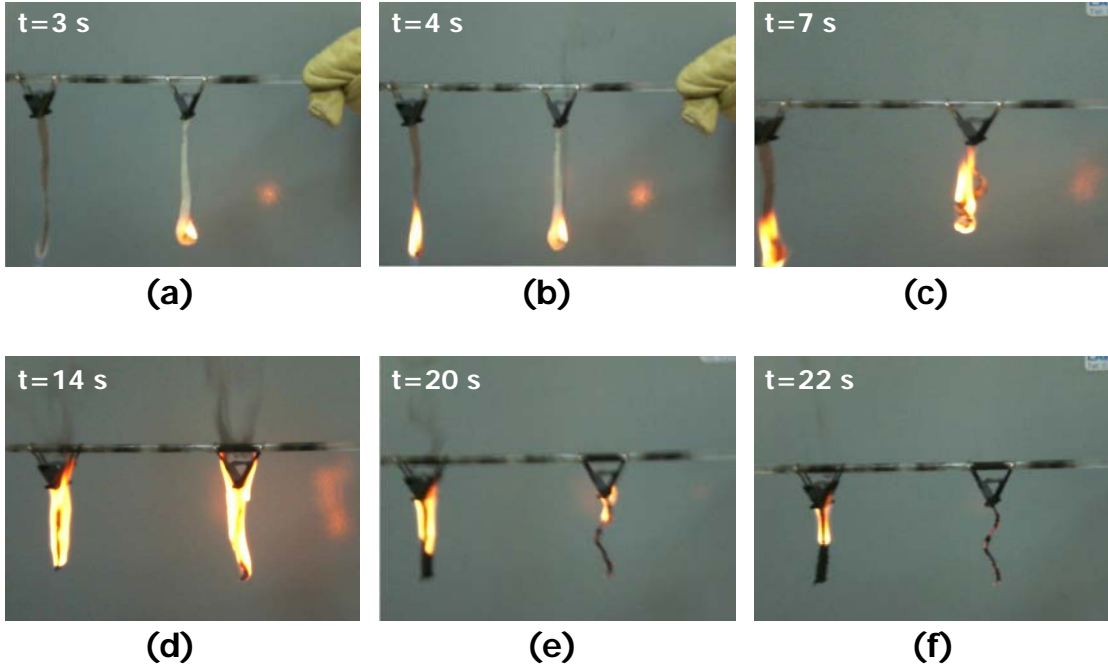
(f)

Şekil 5.11 Üre ilavesi yapılmamış çift fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici sol ile kaplanan kumaşların **a)** yıkama öncesi, **b)** distile su ve **c)** deterjanlı su ile 70 °C'de 15 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama sonrası *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performanslarını gösteren optik resimler. Üre ihtiva eden antibakteriyel/alev geciktirici çift fonksiyonlu sol ile kaplanan kumaşların **d)** yıkama öncesi, **e)** distile su ve **f)** deterjanlı su ile 70 °C'de 15 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama sonrası *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel performanslarını gösteren optik resimler. Üst kısımda yer alan optik resim kontrol malzemesi olarak kullanılan ham kumaşın *Staphylococcus Aureus* bakteri çeşidine karşı antibakteriyel test sonuçlarını göstermektedir.

5.3.5 Alev Geciktirme

Fosfor bileşiğinin gümüş aşılansmış sol'e ilavesi, antibakteriyel kaplamanın alev geciktirme özelliğini kuvvetlendirmektedir. Şekil 5.12, fosfor eklenmiş gümüş aşılansmış sol ile kaplanan kumaş ve ham kumaşta, alevin ilerleyiş özelliğini göstermektedir.

Hem alevlenme hemde alevin ilerleyişi ham kumaşta daha hızlıdır. Şekil 12'de, 22 saniyedeki alev ilerleyişini gösteren son karede görüldüğü üzere, ham kumaş tamamen yandıktan sonra alev sönmüş olmasına rağmen, çift fonksiyonlu kaplamada hala alevin ilerleyişi gözlemlenmektedir. Çift fonksiyonlu kaplamada yanma prosesinin hala devam etmesi, alev geciktirme özelliğinin bu kaplamalara kazanıldığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.12 Çift fonksiyonlu antibakteriyel/alev geciktirici sol ile kaplanan kumaşın (sol) ve ham kumaşın (sağ) değişik yanma zamanlarındaki a) 3 saniye b) 4 saniye c) 7 saniye d) 14 saniye e) 20 saniye ve f) 22 saniye, alevin ilerleyişini gösteren resimler.

5.4 Tartışma ve sonuçlar

Polyester esaslı kumaşlarda antibakteriyel ve antibakteriyel/yanma dayanımı direnci gibi özellikler incelendi. Bu amaçla kumaşlara gümüş ve gümüş/fosfor aşılansmış hibrid silika kaplamalar uygulandı. Özet olarak, projenin bu kısmında elde edilen sonuçlar şu şekilde ifade edilebilir;

- Etanol ve hidrojen peroksit ile yapılan yüzey işlemlerinin, kaplamaların kumaşlara bağlanmasında önemli rol oynadıkları bulunmuştur. Etanol ile yapılan yüzey işlemi kimyasal anlamda yüzey ıslanmasını sağlayarak etanol bazlı gelişmemiş organik solların kumaşı daha düzgün formda kaplamasına ve bağlanan kaplama miktarında artışa neden olmaktadır. Etanol ile yüzey işlemi yapıldıktan sonra kaplanan kumaşların iyi antibakteriyel performans gösterdikleri, fakat antibakteriyel özelliklerinde yıkama sonrasında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Diğer yandan, hidrojen peroksit ile ön işlem yapılan kaplamalarda, kumaşa bağlanma daha az

homojen ve sürekli olmasına rağmen, yıkama sonrasında, bu kaplamalarda antibakteriyel performansın daha iyi korunduğu gözlemlenmiştir.

- Kaplama sayısı ile birlikte kaplamanın homojenliğinin ve sürekliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Fakat, diğer yandan, kaplama sayısındaki artış ile birlikte, kaplama yüzeyindeki çatlak miktarı, kaplamalar arasında uygulanan ısı işleminden dolayı, arttığı bulunmuştur.
- Distile su ile yıkamanın, kaplamada bulunan gümüşün aşınmasına neden olarak, antibakteriyel özelliği ters yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Gümüşün değişik yıkama ortamlarına bağlı olarak aşınmasının, silikanın erozyonuna göre, antibakteriyel performans üzerine daha fazla etkisi olduğu bulunmuştur.
- Çift fonksiyonlu –antibakteriyel/alev geciktirici- kaplamalarda, gümüş ve fosfatın sistemden aşınımının üre ilavesi ile önemli bir ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Buna paralel olarak, kaplamadaki yıkama sonrasındaki antibakteriyel performansın, gümüş aşınımının üre ilavesi ile engellenmesi sebebi ile, önemli ölçüde korunduğu bulunmuştur.
- Alev geciktirici fosfor bileşiğinin gümüş aşınmış sole ilavesi ile çift fonksiyonlu kaplama elde edilmiştir ve aleve karşı direnç gösterdiği ispatlanmıştır. Fosforun distile su ile yapılan yıkama işlemlerine karşı dayanıklılığının, gümüşe göre daha iyi olduğu bulunmuştur.

5.5 Öneriler

Projenin bu kısmında, daha önceki bölümlerde optimizasyonu sağlanmış sol formülasyonları kullanılarak hazırlanan kaplama solüsyonlarının polyester esaslı tekstil yüzeylere uygulanması başarı ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç solüsyonuna, üre ilave edilmesi ile elde edilen tekstil yüzeylere uygulanan kaplamaların, farklı pH değerlerine sahip aşındırıcı ortamlara maruz bırakılmalarından sonra bile antibakteriyel özelliğinin korunurluluğu sağlanmıştır. Alev geciktirici özelliğın kazandırılmasına yönelik araştırmalar, bu çalışmanın kapsamında olmamasına rağmen, medikal ve askeri uygulamalar için önemli olan her iki özelliğın (antibakteriyel/alev geciktirici) kazandırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucu elde edilen kaplamaların alev dayanım direnci kalitatif olarak belirlenmiştir. Ancak, antibakteriyel özelliğın yanında, alev geciktirme özelliğında yıkama sonrasında sürekliliğinin sağlandığı ve kantitatif olarak alev dayanım direncinin belirlendiğı (LOI, oksijen indeks limiti) çalışmaların sistematik olarak yapılması mümkün olabilir.

Ek olarak, polyester esaslı kumaşlardan farklı olarak, yüksek oranda pamuk içeren tekstil yüzeylerine, daha önceki çalışmalar esnasında geliştirilen ve optimize edilen sol-gel parametreleri ve üretim koşulları adapte edilerek elde edilen kaplama solüsyonunun uygulanması ile farklı kumaş türlerine antibakteriyel özellik kazandırılabilir.

BÖLÜM 6

Uygulama Özeti

Günümüzde teknolojik olarak uygulanan antibakteriyel sistemlerin en büyük sıkıntısı, gümüşün sistemden aşınarak ve ayrılması sonucu antibakteriyel özelliğin kısa sürede yitirilmesidir. Proje kapsamında camı sol-jel formulasyonlarının optimizasyonu ile toz ve kaplama formunda geliştirilen malzemeler, teknolojik olarak yaşanan bu sıkıntının giderilmesine yardımcı olacak bilgiler içermektedir. Normal şartlar altında antibakteriyel malzemelerin maruz kalmasını pekte beklenmediği şiddette ortamlara tabi tutulan numunelerin yapısında hala gümüşün bulunması ve sonuç olarak göreceli olarak antibakteriyel özellik göstermesi bunun kanıtıdır.

Üretilen antibakteriyel malzemeler, elde edildikleri forma göre, farklı teknolojik alanlarda uygulama potansiyeli taşımaktadır. İlk olarak gümüş aşınmış silika tozlar sentezlenmiştir. Sol-jel üretim proses parametrelerinin optimizasyonu ile farklı boyutlardaki antibakteriyel özellikli tozlar yada tipik seramik şekillendirme işlemleriyle söz konusu tozlardan oluşturulmuş monolitler havalandırma (klima ve vantilatör) sistemlerinde, gaz maskesi ve arındırma filtrelerinde, boyalarda, tekstil yüzey bitirme işlemlerinde kullanım imkanı bulabilir. Üretilen tozlar antibakteriyel malzeme olarak kullanımının yanında, optik amaçlı cihazlar ve kataliz işlemleri için ya da sensör gibi uygulamalara yönelik alanlarda da kullanım imkânı bulunmaktadır. Gümüş aşınmış silika tozların üretimi esnasında kazanılan deneyim ve sonuçların, bu tip malzemelerin uygun üretim süreçlerini belirlemede gerekli olan bilimsel bilgi birikiminde katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Proje kapsamında geliştirilen cam üstüne yapılan antibakteriyel kaplama çalışmaları, cam-kaplama arasındaki yapışmanın sağlandığı, yüzey homojenliğine sahip kaplamaların proses parametrelerinin belirlenmesi ile, henüz ülkemizde teknolojik olarak uygulanmaya yaygın olarak geçilmemiş fonksiyonel cam kaplamaların geliştirilmesi yönünde temel oluşturabilecek bazı sonuçlar ve bulgular içermektedir. Ayrıca cam üstüne yapılan kaplamaların metal, seramik ve polimer gibi farklı malzeme türündeki altıklara uygulanması için, model sistemler oluşturulduğu düşünülmektedir. Seramik yüzeylere uygulanan kaplamalar, cam ile kimyasal ve fiziksel açıdan benzerlik gösteren sır üzerine uygulandığı için, cam üstü kaplamalardan elde edilen deneyimler, seramikler üzerine yapılan kaplamalar için direk olarak kullanılabilir. Cam üstüne yapılan kaplamalar, her türlü mutfak, lavabo ve cam yüzeylerinde, masa üstleri, buzdolabı iç yüzeylerinde, sağlık alanında kullanılan cihazların sterilizasyonunu sağlamak için yüzey kaplamalarında, hastanede bulunan kapı, pencere yüzeylerinde, yer ve duvar karosu yüzeylerinde, metalik implantların biyouyumluluğunu arttırmak ve antibakteriyel özellik kazandırmak gibi alanlarda ve uygulamalarda kullanım imkanı bulabilir.

Proje kapsamında, en son aşamada geliştirilen, antibakteriyel/alev geciktirici kaplamalardan elde edilen bilgilerin, her iki özelliğinde önemli olduğu tekstil uygulamaları için model sistemler oluşturduğu düşünülmektedir. Geliştirilmesi çalışılan bu sistemler, askeri ve itfaiyeci uniformalarında, medikal tekstillerde, eldiven, çorap gibi tekstil ürünlerinde, koltuk, perde vb. gibi ev ürünleri ile ilgili kaplamaların üretiminde kullanım bulabilir.

Kaykança

- ADAMS A.P., Santschi E.M., Mellencamp M.A., Antibacterial Properties of a Silver Chloride-coated Nylon Wound Dressing, *Veterinary Surgery*, 28, 219-225 (1999).
- AHMED A.A., Allah E.W.A., Origin of Absorption-Bands Observed in the Spectra of Silver Ion-Exchanged Soda-Lime-Silica Glass, *Journal of American Ceramic Society*, 78, 2777-2784, (1995).
- AKKOPRU B. ve Durucan C., Preparation and Microstructure of Sol-gel Derived Silver-doped Silica, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 43, 227-236, (2006).
- AKKOPRU B., Ün S. ve Durucan C., Flame retardant/antibacterial bi-functional coatings on textiles, In Proceedings for 3rd International Technical Textiles Congress, Istanbul-Turkey, (2007) pp 301-9.
- ALLEN L.H., Matijevi E., Stability of Colloidal Silica 3. Effect of Hydrolyzable Cations, *Journal of Colloidal Interface and Science*, 35, 66 (1971).
- BANSAL N.P., Influence of Several Metal-Ions on the Feltation Activation-Energy of Silicon Tetraethoxide, *Journal of American Ceramic Society*, 73, 2647-2652 (1990).
- BELLANTONE M., Coleman N.J., Hench L., Bacteriostatic Action of a Novel Four-Component Bioactive Glass, *Journal of Biomedical Research*, 51, 484-490, (2000).
- BERGER T.J., Spadaro J.A., Chapin S.E., Becker R.O., Electrically Generated Silver Ions: Quantitative Effects on Bacterial and Mammalian Cells, *Agents Chemotherapy*, 9, 357, (1976).
- BI H., Cai W., Zhang L., Martin D., Trager F., Annealing-induced Reversible Change in Optical Absorption of Ag Nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 81, 5222-5224, (2002).
- BRINKER C.J., Scherer G.W., Sol-Gel-Glass 1. Gelation and Gel Structure, *Journal of Noncrystalline Solids*, 70, 301-322, (1985).
- BRUNI S., Cariati F., Casu M., Lai A., Musinu A., Piccaluga G., Solinas S., IR and NMR Study of Nanoparticle Support Interactions in Fe₂O₃-SiO₂ Nanocomposite Prepared by a Sol-Gel Method, *Nanostructured Materials*, 11, 573-586 (1999).
- BRUSILOVSKY D., Eyal M., Reisfeld R., Absorption Spectra, Energy Dispersive Analysis of X-ray and Transmission Electron Microscopy of Silver Particles in Sol-Gel Glass Films, *Chemical Physics Letters*, 9, 203-209, (1988).
- CHEN S., Wu G., Zeng H., Preparation of High Antimicrobial Activity Thiourea Chitosane- Ag⁺ Complex, *Carbohydrate Polymers*, 60, 33-38 (2005).
- DE G., Licciulli A., Massaro C., Tapfer L., Catalano M., Battaglin G., Meneghini C., Mazzoldi P., Silver Nanocrystals in Silica by Sol-gel Processing, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194, 225-234 (1996).
- DE G., Tapfer L., Formation of Copper and Silver Nanometer Dimension Clusters in Silica, DESAI N.P., Hossainy S.F.A., Bubbell J.A., Surface-immobilized Polyethylene Oxide for Bacterial Repellence, *Biomaterials*, 13, 417-420, (1992).
- DURUCAN C., Akkopru B., Effect of Calcination on Microstructure and Antibacterial Activity of Silver Containing Silica Coatings, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, incelemede. (2008)
- ELECHIGUERRA J.L., Burt J.L., Jose R. M., Camacho-Bragado M., Gao X., Humberto H.L., Yacamán M.J., Interaction of Silver Nanoparticles with HIV-1, *Journal of Nanobiotechnology*, 3, 1-10, (2006).

EPIFANI M., Giannini C., Tapfer L., Vasanelli L., Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ Thin Films, *Journal of American Ceramic Society*, 83, 2385-2393, (2000).

GAARENSTROOM S.W., Winograd N., Initial and Final-State Effects in Esca Spectra of Cadmium and Silver-Oxides, *Journal of Chemical Physics*, 67, 3500-3506, (1977).

GARNICA-ROMO M.G., González-Hernandez J., Hernández-Landaverde M.A., Vorobiev Y., Ruiz F., Martinez J.R., Structure of Heat Treated Sol–Gel SiO₂ Glasses Containing Silver, *Journal of Material Research*, 16, 2007-2012, (2001).

GARNICA-ROMO M.G., Yañez-Limón J.M., González-Hernández J., Ramírez-Bon R., Ramírez-Rosales D., Zamorano-Ulloa R., Tirado-Guerra S., Structure and Electron Spin Resonance of Annealed Sol-Gel Glasses Containing Ag, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 24, 105-112, (2002).

GOTTARDI W., Iodine and Iodine Compunds, Disinfectants, Sterilisation and Preservations, Block S., USA: Lea Febinger (1983).

GRIER N., Silver and Its Compounds, Disinfectants, Sterilisation and Preservation, Block S., USA: Lea Febinger (1983).

HAMMOND J.S., Gaarenstroom S.W., Winograd N., X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Cadmium-Oxygen and Silver-Oxygen Surfaces, *Analytical Chemistry*, 47, 2193-2199, (1975).

HINSCH A, Zastrow A, The Production of Small Colloidal Silver Particles in Thin SiO₂ Sol–Gel Glass Layers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 579, 147–148 (1992).

JEON H.J., Yi S.C., Oh S.G., Preparation and Antibacterial Effects of Ag–SiO₂ Thin Films by Sol–Gel Method, *Biomaterials*, 24, 4921-4928, (2003).

KAWASHITA M, Tsuneyama S., Miyaji F., Kokubo T., Kozuka H., Yamamoto K., Antibacterial Silver Containing Silica Glass Prepared by Sol-gel Method, *Biomaterials* 21, 393-398, (2000).

KAWASHITA M., Toda S., Kim H.M., Kokubo T., Masuda N., Preparation of Antibacterial Silver-Doped Silica Glass Microspheres, *Journal of Biomedical Materials Research*, 66A, 266-274, (2003).

KELLY K.L., Coronado L., Zhao L., Schatz G.C., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 668-677, (2003).

KIKUCHI Y., Sunada K., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A., Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO₂ Thin Films: Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible for the Effect, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 106, 51-56, (1997).

KIM Y.H., Lee D.K., Cha H.G., Kim C.W., Kang S.K., Synthesis and Characterization of Antibacterial Ag-SiO₂ Nanocomposite, *Journal of Physical Chemistry*, 111, 3629-3635, (2007).

KOKKORIS M., Trapalis C.C., Kossionides S., Vlastou R., Nsouli B., Grötzschel R., Spartalis S., Kordas G., Paradellis Th., RBS and HIRBS Studies of Nanostructured AgSiO₂ Sol-gel Thin Coatings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 188, 67-72, (2002).

KUROSAKA N., Nihei T., Kumada H., Umemoto T., Kondo Y., Yoshino N., Teranaka T., Poly(fluoro)trisisocyanatosilane Surface Modification Reduces Streptococcus Mutans Adherence, *Journal of Dental Research*, 79, 465, (2000).

LI W., Seal S., Megan E., Ramsdell J., Scammon K., Lelong G., Lachal L., Richardson K.A., Physical and Optical Properties of Sol-gel Nano-silver Doped Silica Film on Glass Substrate as a Function of Heat-treatment Temperature, *Journal of Applied Physics*, 93, 9553-9561 (2003).

LINK S., ve El-Sayed M.A., Shape and Size Dependence of Radiative, Non-radiative and Photothermal Properties of Gold Nanocrystals, *International Reviews in Physical Chemistry*, 19, 409-453 (2000).

- LIVAGE J., Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 132-138 (1997).
- MENNIG M., Schmidt M., Schmidt H., Synthesis of Ag-Colloids in Sol-Gel Derived SiO₂-Coatings on Glass, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 8, 1035-1042 (1997).
- MESSERSCHMIDT B., McIntyre M.L., Houde-Walter S.N., Andre R.R., Hseib C.H., Temperature Dependence of Silver-Sodium Interdiffusion in Micro-Optic Glasses, *Optical Materials*, 7, 165-171, (1997).
- NABLO B.J., Chen T.Y., Schoenfisch M.H., Sol-gel Derived Nitric Oxide Releasing Materials that Reduce Bacterial Adhesion, *Journal of American Ceramic Society*, 123, 9712-9713, (2001).
- ORTEGA-ZARZOSA G., Martínez J.R., Annealing Behavior of Silica Gel Powders Modified with Silver Crystalline Aggregates, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27, 255-262,(2003).
- ORTEGA-ZARZOSA G., Martínez J.R., Robledo-Cabrera A., Martínez- Castañón G.A., Sánchez-Loredo M.G., Ruiz F, Annealing Behavior of Silica Gel Powders Modified with Silver Crystalline Aggregates, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 27, 255-262, Potent Antimicrobial Coatings, *Journal of Material Chemistry*, 17, 95-104, (2007).
- PAI M.P., Pendland S.L., Danziger L.H., Antimicrobial Coated/Bonded and Impregnated Intravascular Catheters, *Annals of Pharmacotherapy*, 35, 1255-1263 (2001).
- RENTERIA V.M., Campero A., Thermochromic Properties of Silver Colloids Embedded in SiO₂ Gels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 663-666,(1999).
- RITZER B., Villegas M.A., Navarro F., Influence of Temperature and Time on the Stability of Silver in Silica Sol-Gel Glasses, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8,917-921, (1997).
- SAKKA S., Kozuka H., Sol-Gel Preparation of Coating Films Containing Noble Metal Colloids, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13, 701–705 (1998).
- SUYAL G., Menning M., Schmidt H., Effect of Glass Substrates on the Formation of Gold-Silver Colloids in Nanocomposite Thin Films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29, 11-18, (2004).
- TILLER J.C., Liao C.J., Lewis K., Klibanov A., Designing Surface that Kill Bacteria on Contact, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 5981-85 (2001).
- WU P.W., Dunn B., Doan V., Schwartz B.J., Yablonovitch E., Yamane M., Controlling the Spontaneous Precipitation of Silver Nanoparticles in Sol-Gel Materials, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 249-252 (2000).

Ekler

Proje kapsamında yapılan bilimsel yayınlar ve aktiviteler

Ek1. *Yayın (SCI Science Citation core indeksli dergi)*

B. Akkopru and C. Durucan, "Preparation and microstructure of sol-gel derived silver doped silica" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43, 227-236, (2007).

Ek 2. *Uluslararası kongre-Poster sunum*

B. Akkopru and C. DURUCAN, "Preparation and physical properties of sol-gel derived silver doped silica", American Ceramic Societies Glass and Optical Materials Division Meeting and 18th University Conference on Glass, 20-23 May 2007, Rochester, NY, USA.

Ek 3. *Yayın-Tebliğ*

Betül Akköprü, Serhat Ün, Caner Durucan, "Flame retardant/antibacterial bi-functional coatings on textiles" In Proceedings for 3rd International Technical Textiles Congress, 301-309, Istanbul, Turkey, 2007.

Ek 4. *Uluslararası kongre-Sözlü sunum*

B. Akkopru and C. Durucan "Sol-Gel Derived Silver Nanoparticle Doped Antimicrobial Coatings" American Ceramic Societies 32nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites-USA, 27 Jan-1 Feb 2008, Daytona Beach, FL, USA.

Ek 5. *Yayın (SCI Science Citation core indeksli dergi)*

B. Akkopru and C. Durucan, "Effect of calcination on microstructure and antibacterial activity of silver containing silica coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *incelemede*.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 106M061
Proje Başlığı: Sol-Jel Yöntemiyle Gümüş-Aşılanmış Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yürütücü: Yar. Doç. Dr. Caner DURUCAN Yardımcı Araştırmacı: Yar. Doç Dr. Arcan Fehmi DERİCİOĞLU Yarı zaman burslu Doktora Öğrencisi: Betül AKKÖPRÜ Yarı zaman burslu Yüksek Lisans Öğrencisi: Nusret Serhat ÜN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.08.2006-01.08.2008
Öz (en çok 70 kelime) Gümüş biyosit taşıyan silika esaslı antibakteriyel malzemelerin sol-jel metodu ile toz olarak sentezlenmesi ve cam, tekstil gibi yüzeylere kaplama olarak uygulanması için gerekli olan üretim süreçleri belirlenerek ve bu sistemlerde antibakteriyel aktiviteyi ve dayanımı belirleyen malzeme özellikleri deneysel çalışmalarla tanımlanmıştır.
Anahtar Kelimeler: antibakteriyel, gümüş, sol-jel, hibrit silikatlar, kimyasal dayanıklılık, biyofonksiyonel ince filmler
Projeden Yapılan Yayınlar: 1. B. Akköprü ve C. Durucan, "Preparation and microstructure of sol-gel derived silver doped silica" Journal of Sol-Gel Science and Technology, 43, 227-236, (2007). 2. B. Akköprü, N. S. Ün ve C. Durucan, "Flame retardant/antibacterial bi-functional coatings on textiles" In Proceedings for 3rd International Technical Textiles Congress, 301-309, Istanbul, Turkey, 2007. 3. B. Akköprü ve C. Durucan, "Effect of calcination on microstructure and antibacterial activity of silver containing silica coatings", Journal of Sol-Gel Science and Technology, <i>incelemede.</i>

BÜTÇE RAPOR

Kurulu Adı : 106M061 Sol-Jel Yöntemiyle Gümü -A ılanmı Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geli tirilmesi
Cari Yıl : 2005

HESAP KODU	GEL R HESAP ADI	TUTAR	HESAP KODU	G DER HESAP ADI	TUTAR	KALAN
800.01.1.6.01	Ödül ve kramiyeler	6,075.00	830.01.1.6.01	Ödül ve kramiyeler	6,075.00	0.00
800.03.2.9.90	Di er Tüketim Mal ve Malzemesi Alımları	22,500.00	830.03.2.9.90	Di er Tüketim Mal ve Malzemesi Alımları	22,500.00	0.00
800.03.3.3.01	Yurtdı ı Geçici Görev Yollukları	1,500.00	830.03.3.3.01	Yurtdı ı Geçici Görev Yollukları	1,500.00	0.00
800.03.5.9.90	Di er Hizmet Alımları	25,000.00	830.03.5.9.90	Di er Hizmet Alımları	24,783.00	217.00
800.05.4.1.01	Yurtiçi Burslar ve Harçlıklar	19,200.00	830.05.4.1.01	Yurtiçi Burslar ve Harçlıklar	18,800.00	400.00
800.06.1.2.90	Di er Makine Teçhizat Alımları	59,650.00	830.06.1.2.90	Di er Makine Teçhizat Alımları	59,648.00	2.00
800.07.1.5.90	Di er	17,170.00	830.07.1.5.90	Di er	17,139.26	30.74
	TOPLAM	151,095.00		TOPLAM	150,445.26	649.74

YARDIMCI DEFTER

Kurulu Adı : Sol-Jel Yöntemiyle Gümü -A ılanmı Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geli tirilmesi
 Cari Yıl : 2005
 Ba langıç Hesap Kodu : 800 Ba langıç Tarihi : 01.01.2005
 Biti Hesap Kodu : 9 Biti Tarihi : 15.09.2008

800. BÜTÇE GEL R HESAPLARI				0.00	151,095.00
800.01. PERSONEL G DERLER				0.00	6,075.00
800.01.1. MEMURLAR				0.00	6,075.00
800.01.1.6. Ödül ve kramiyeler				0.00	6,075.00
800.01.1.6.01. Ödül ve kramiyeler				0.00	6,075.00
F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
133		2008-1.donem Fi i	Onaylı	0.00	6,075.00
800.03. MAL VE H ZMET ALIM G DERLER				0.00	49,000.00
800.03.2. TÜKET ME YÖNEL K MAL VE MALZEME ALIMLARI				0.00	22,500.00
800.03.2.9. Di er Tüketim Mal ve Malzemesi Alımları				0.00	22,500.00
800.03.2.9.90. Di er Tüketim Mal ve Malzemesi Alımları				0.00	22,500.00
F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
2		2006-2.donem Fi i	Onaylı	0.00	22,500.00
800.03.3. YOLLUKLAR				0.00	1,500.00
800.03.3.3. Yurtdı ı Geçici Görev Yollukları				0.00	1,500.00
800.03.3.3.01. Yurtdı ı Geçici Görev Yollukları				0.00	1,500.00
F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
2		2006-2.donem Fi i	Onaylı	0.00	1,500.00
800.03.5. H ZMET ALIMLARI				0.00	25,000.00
800.03.5.9. Di er Hizmet Alımları				0.00	25,000.00
800.03.5.9.90. Di er Hizmet Alımları				0.00	25,000.00
F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
2		2006-2.donem Fi i	Onaylı	0.00	25,000.00
800.05.4. HANE HALKINA YAPILAN TRANSFERLER				0.00	19,200.00
800.05.4.1. Burslar ve Harçlıklar				0.00	19,200.00
800.05.4.1.01. Yurtiçi Burslar ve Harçlıklar				0.00	19,200.00
F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
2		2006-2.donem Fi i	Onaylı	0.00	8,000.00

YARDIMCI DEFTER

Kurulu Adı : Sol-Jel Yöntemiyle Gümü -A ılanmı Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geli tirilmesi
 Cari Yıl : 2005
 Ba langıç Hesap Kodu : 800 Ba langıç Tarihi : 01.01.2005
 Biti Hesap Kodu : 9 Biti Tarihi : 15.09.2008

52		2007-1.donem Fi i	Onaylı	0.00	4,800.00
90		2007-2.donem Fi i	Onaylı	0.00	4,800.00
133		2008-1.donem Fi i	Onaylı	0.00	1,600.00

800.06. SERMAYE G DERLER **0.00** **59,650.00**

800.06.1. MAMUL MAL ALIMLARI **0.00** **59,650.00**

800.06.1.2. Büro ve yeri Makine Teçhizat Alımları **0.00** **59,650.00**

800.06.1.2.90. Di er Makine Teçhizat Alımları **0.00** **59,650.00**

F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
2		2006-2.donem Fi i	Onaylı	0.00	59,650.00

800.07. SERMAYE TRANSFERLER **0.00** **17,170.00**

800.07.1. YURT Ç SERMAYE TRANSFERLER **0.00** **17,170.00**

800.07.1.5. Di er Sermaye Transferleri **0.00** **17,170.00**

800.07.1.5.90. Di er **0.00** **17,170.00**

F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
52		2007-1.donem Fi i	Onaylı	0.00	14,930.00
90		2007-2.donem Fi i	Onaylı	0.00	960.00
133		2008-1.donem Fi i	Onaylı	0.00	960.00
134		2008-2.donem Fi i	Onaylı	0.00	320.00

830. BÜTÇE G DER HESAPLARI **150,445.26** **0.00**

830.01. PERSONEL G DERLER **6,075.00** **0.00**

830.01.1. MEMURLAR **6,075.00** **0.00**

830.01.1.6. Ödül ve kramiyeler **6,075.00** **0.00**

830.01.1.6.01. Ödül ve kramiyeler **6,075.00** **0.00**

F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
138		PT ÖDEMES	Onaylı	6,075.00	0.00

830.03. MAL VE H ZMET ALIM G DERLER **48,783.00** **0.00**

830.03.2. TÜKET ME YÖNEL K MAL VE MALZEME ALIMLARI **22,500.00** **0.00**

830.03.2.9. Di er Tüketim Mal ve Malzemesi Alımları **22,500.00** **0.00**

YARDIMCI DEFTER

Kurulu Adı : Sol-Jel Yöntemiyle Gümü -A ılanmı Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geli tirilmesi
 Cari Yıl : 2005
 Ba langıç Hesap Kodu : 800 Ba langıç Tarihi : 01.01.2005
 Biti Hesap Kodu : 9 Biti Tarihi : 15.09.2008

830.03.2.9.90. Di er Tüketim Mal ve Malzemesi Alımları				22,500.00	0.00
F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
16		KOC NTOK LAB.A. .	Onaylı	309.04	0.00
22		LAB.MALZ.	Onaylı	359.66	0.00
23		K MYASAL ALIMI	Onaylı	1,963.59	0.00
24		LAB.K MY.ALIMI	Onaylı	700.94	0.00
41		21.000.-YTL AVANS MAHSUBU	Onaylı	2,000.00	0.00
38		NTERLAB A. 6 KALEM K MYASAL SARF MALZ.	Onaylı	188.63	0.00
40		K MEKS F RMASINDAN K MYASAL MADDE ALIMI	Onaylı	261.25	0.00
42		AVANS MAHSUBU(3.500)	Onaylı	3,500.00	0.00
57		NTERLAB F RMASINDAN K MYASAL MALZ.ALIMI	Onaylı	215.36	0.00
60		NTERLAB A. .-9 KALEM SARF MALZ.	Onaylı	898.77	0.00
61		NTERLAB A. .-9 KALEM SARF MALZ.	Onaylı	641.92	0.00
65		5 KALEM K MYASAL	Onaylı	1,393.86	0.00
77		NTERLAB LTD. T .-7 KALEM SARF MALZ.ALIMI	Onaylı	782.34	0.00
91		3 KALEM SARF MAZL.	Onaylı	448.40	0.00
103		CANER DURUCAN AVANS MAHSUBU	Onaylı	551.90	0.00
121		NTERLAB A. .-7 KALEM SARF MALZ.	Onaylı	1,061.24	0.00
131		13 KALEM K MYASAL SARF MALZ.	Onaylı	2,536.88	0.00
127		9 KALEM K MYASAL	Onaylı	998.27	0.00
144		AVANS MAHSUBU	Onaysız	3,687.95	0.00
830.03.3. YOLLUKLAR				1,500.00	0.00
830.03.3.3. Yurtdı ı Geçici Görev Yollukları				1,500.00	0.00
830.03.3.3.01. Yurtdı ı Geçici Görev Yollukları				1,500.00	0.00
F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
110		26.01.2007-02.02.2008 TAR HLER ARASI ABD YOLLU U	Onaylı	1,500.00	0.00
830.03.5. H ZMET ALIMLARI				24,783.00	0.00
830.03.5.9. Di er Hizmet Alımları				24,783.00	0.00
830.03.5.9.90. Di er Hizmet Alımları				24,783.00	0.00
F NO	YEV M YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK

YARDIMCI DEFTER

Kurulu Adı : Sol-Jel Yöntemiyle Gümü -A ılanmı Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geli tirilmesi
 Cari Yıl : 2005
 Ba langıç Hesap Kodu : 800 Ba langıç Tarihi : 01.01.2005
 Biti Hesap Kodu : 9 Biti Tarihi : 15.09.2008

43		AVANS MAHSUBU(5.000)	Onaylı	5,000.00	0.00
89		DENEY YAPTIRILMASI	Onaylı	708.00	0.00
122		ANAL Z BEDEL	Onaylı	7,000.00	0.00
135		YA LANDIRMA ÜN TES TASARIM VE YAPIMI,ANAL Z BEDEL	Onaylı	6,000.00	0.00
144		AVANS MAHSUBU	Onaysız	6,075.00	0.00

830.05.4. HANE HALKINA YAPILAN TRANSFERLER **18,800.00** **0.00**

830.05.4.1. Burslar ve Harçlıklar **18,800.00** **0.00**

830.05.4.1.01. Yurtiçi Burslar ve Harçlıklar **18,800.00** **0.00**

F NO	YEVMEYE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
3		NUSRET SERHAT ÜN A USTOS	Onaylı	400.00	0.00
4		BETÜL AKKÖPRÜ A USTOS	Onaylı	400.00	0.00
5		NUSRET SERHAT ÜN (EYLÜL AYI BURS ÖDEMES)	Onaylı	400.00	0.00
6		BETÜL AKKÖPRÜ (EYLÜL AYI BURS ÖDEMES)	Onaylı	400.00	0.00
12		NUSRET SERHAT ÜN KASIM	Onaylı	800.00	0.00
13		BETÜL AKKÖPRÜ KASIM	Onaylı	800.00	0.00
27		NUSRET SERHAT ÜN ARALIK OCAK .	Onaylı	800.00	0.00
29		BETÜL AKKÖPRÜ ARALIK OCAK .	Onaylı	800.00	0.00
34		NUSRET SERHAT ÜN UBAT	Onaylı	400.00	0.00
35		BETÜL AKKÖPRÜ UBAT	Onaylı	400.00	0.00
48		NUSRET SERHAT ÜN MART N SAN 2007-385 096 271 90.	Onaylı	800.00	0.00
49		BETÜL AKKÖPRÜ MART N SAN 2007-411 462 453 44	Onaylı	800.00	0.00
53		NUSRET SERHAT ÜN MAYIS 2007-385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00
54		BETÜL AKKÖPRÜ MAYIS 2007-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
58		BETÜL AKKÖPRÜ HAZ RAN 2007-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
59		SERHAT ÜN HAZ RAN 2007-385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00
66		BETÜL AKKÖPRÜ TEMMUZ 2007-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
67		NUSRET SERHAT ÜN TEMMUZ-385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00
72		NUSRET SERHAT ÜN A USTOS 385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00
73		BETÜL AKKÖPRÜ A USTOS 2007-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
79		BETÜL AKKÖPRÜ EYLÜL 2007-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
80		NUSRET SERHAT ÜN EYLÜL 385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00
83		NUSRET SERHAT ÜN EK M 2007-385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00

YARDIMCI DEFTER

Kurulu Adı : Sol-Jel Yöntemiyle Gümü -A ılanmı Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geli tirilmesi

Cari Yıl : 2005

Ba langıç Hesap Kodu : 800

Ba langıç Tarihi : 01.01.2005

Biti Hesap Kodu : 9

Biti Tarihi : 15.09.2008

84	BETÜL AKKÖPRÜ EK M 2007-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
93	NUSRET SERHAT ÜN KASIM 2007-385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00
94	BETÜLK AKKÖPRÜ KASIM 2007-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
104	NUSRET SERHAT ÜN ARALIK 2007-385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00
105	BETÜL AKKÖPRÜ ARALIK 2007-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
112	NUSRET SERHAT ÜN OCAK 2008 -385 096 271 90 .	Onaylı	400.00	0.00
114	BETÜL AKKÖPRÜ OCAK 2008 -411 462 453 44 .	Onaylı	400.00	0.00
119	NUSRET SERHAT ÜN UBAT 2008-385 096 271 90	Onaylı	400.00	0.00
120	BETÜL AKKÖPRÜ UBAT 2008-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
124	BETÜL AKKÖPRÜ MART 2008-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
125	NUSRET SERHAT ÜN MART - 38509627190.	Onaylı	400.00	0.00
126	BETÜL AKKÖPRÜ N SAN 2008-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
130	DERYA KAPUSUZ MAYIS 2008-248 066 384 34	Onaylı	600.00	0.00
132	BETÜL AKKÖPRÜ MAYIS 2008-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
139	BETÜL AKKÖPRÜ HAZ RAN 2008-411 462 453 44	Onaylı	400.00	0.00
140	DERYA KAPUSUZ HAZ RAN 2008-248 066 384 34	Onaylı	300.00	0.00
142	DERYA KAPUSUZ TEMMUZ AYI BURS ÖDEMES	Onaylı	300.00	0.00
143	BETÜL AKKÖPRÜ TEMMUZ AYI BURS ÖDEMES	Onaylı	400.00	0.00

830.06. SERMAYE G DERLER **59,648.00** **0.00**

830.06.1. MAMUL MAL ALIMLARI **59,648.00** **0.00**

830.06.1.2. Büro ve yeri Makine Teçhizat Alımları **59,648.00** **0.00**

830.06.1.2.90. Di er Makine Teçhizat Alımları **59,648.00** **0.00**

F NO	YEVME YE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
33		AVANS MAHSUBU(6750)	Onaylı	6,750.00	0.00
41		21.000.-YTL AVANS MAHSUBU	Onaylı	18,998.00	0.00
99		DÖNDÜRMEL KAPLAMA S STEM	Onaylı	23,000.00	0.00
128		ANAL T K TERAZ	Onaylı	3,000.00	0.00
135		TÜP FIRIN	Onaylı	7,900.00	0.00

830.07. SERMAYE TRANSFERLER **17,139.26** **0.00**

830.07.1. YURT Ç SERMAYE TRANSFERLER **17,139.26** **0.00**

YARDIMCI DEFTER

Kurulu Adı : Sol-Jel Yöntemiyle Gümü -A ılanmı Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geli tirilmesi

Cari Yıl : 2005

Ba langıç Hesap Kodu : 800

Ba langıç Tarihi : 01.01.2005

Biti Hesap Kodu : 9

Biti Tarihi : 15.09.2008

830.07.1.5. Di er Sermaye Transferleri **17,139.26** **0.00**

830.07.1.5.90. Di er **17,139.26** **0.00**

F NO	YEVMIYE NO	F AÇIKLAMA	DURUM	BORÇ	ALACAK
102		ANAL Z VE Y LE T RME ÇALI MASI	Onaylı	11,239.26	0.00
137		LABORATUAR C HAZLARININ TA INMASI	Onaylı	5,900.00	0.00

Preparation and microstructure of sol-gel derived silver-doped silica

Betul Akkopru · Caner Durucan

Received: 2 December 2006 / Accepted: 14 February 2007 / Published online: 6 April 2007
© Springer Science+Business Media, LLC 2007

Abstract Silver-doped silica was prepared by hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) in the presence of a silver nitrate (AgNO_3) solution by two different synthesis methods. In the first synthesis route, sol-gel mixtures were prepared using an acid catalyst. In the second synthesis route, silver-doped silica gels were formed by two-step acid/base catalysis. For the same concentration of silver dopant $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ acid-catalyzed sol-gel formed a microporous silica with an average pore size of $<25 \text{ \AA}$ whereas the two-step catalyzed silica had an average pore size of 250 \AA and exhibited a mesoporous structure when fully dried. The differences in the pore size affected the silver particle formation mechanism and post-calcination silver particle size. After calcination at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h the acid-catalyzed silica contained metallic silver particles size with an average particle size of $24 \pm 2 \text{ nm}$ whereas two-step catalyzed silica with the same concentration of $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ contained silver nanoparticles with an average size of approximately $32 \pm 2 \text{ nm}$. Mechanisms for silver particle formation and for silica matrix crystallization with respect to the processing route and calcination temperature are discussed.

Keywords Sol-gel · Silica glass · Silver nanoparticles · Hydrolysis · Antibacterial

1 Introduction

Preparation of nanosized metal-doped silica and glasses has attracted great attention in the past few years. Beside their high surface area serving for high functional properties, these metal-silica hybrids have chemical and physical properties differing from those of the bulk form. They have potential for applications in optics, optoelectronics, catalysis and as antibacterial materials. Variety of different techniques has been used to introduce silver or other noble metals into silicate glasses such as sputtering [1], ion implantation [2, 3], and ion exchange [4, 5]. The sol-gel method is also used for preparing silver-doped silica, where silver particles are incorporated into the matrix by dissolving silver salts in one of the aqueous sol-gel precursors [6–11]. Compared to other methods, the sol-gel method provides a practical way of achieving uniform distribution of silver particles in both pure and organically modified silica matrices. Sol-gel also enables control of the size, the distribution, and the chemical state of silver; all of which are critical for technical applications. Sol-gel, a low temperature process, also provides easy control of silver concentration and the possibility to add reducing and oxidizing agents in small concentrations to modify the chemical state of silver.

Some recent works report preparation and physical properties of silica containing different amounts of silver in various chemical states by sol-gel method, both in powder [12–18] and coating form [19–26]. However, little attention has been paid to understand the effects of microstructural properties of the silica matrix and its effect on the formation of silver particles. Given the relative important optical and biotechnological applications of silver-doped glassy silica further understanding of the physical properties/characteristics controlling the performance

B. Akkopru (✉) · C. Durucan
Department of Metallurgical and Materials Engineering, Middle
East Technical University, 06531 Ankara, Turkey
e-mail: akkopru@metu.edu.tr

C. Durucan
e-mail: cdurucan@metu.edu.tr

is essential. Optical and antibacterial properties as well as long-term chemical durability are directly related to the silver size and its distribution along with the porosity and chemical state of the silica matrix.

In the present study, preparation of silver-doped silica powders by the sol-gel technique has been reported. We attempted to control the particle size of silver nanoparticles, chemical state, and microstructural properties of silica matrix by changing the catalysis mechanism in the sol-gel reactions and by employing different calcination temperatures. The formation silver-doped silica powders at various calcination temperatures and changes in the chemical nature of the silica matrix by thermal treatments for these two specific preparation conditions were examined using a XRD, BET and UV–Vis. Silver particle formation mechanism in microstructurally different silica matrices and changes in the silica matrix upon heat treatments are discussed.

2 Experimental procedure

2.1 Preparation of silver-doped sol-gels

Powder samples with different silver concentrations were prepared. The starting solution used to prepare the samples consisted of mixtures of tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich), silver nitrate (AgNO_3 , Aldrich), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck) and distilled water. Two different routes were used. In first route called “acid-catalysis”, only HNO_3 catalyst was used. In the second route hereafter named as “acid/base catalysis” a two-step acid/base (HNO_3 and NH_4OH) catalysis was performed. All concentrations are presented in molar ratio.

2.1.1 Acid-catalyzed sol-gels

In this route, a set of sol-gel mixtures with two different silver concentrations; a moderate concentration, $[\text{AgNO}_3]/$

$[\text{TEOS}] = 0.015$ and higher concentration $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$ were prepared. The molar ratio of the sol-gel mixtures and other processing details for this set are shown in Table 1. In the first step starting solutions were obtained by mixing the required amount of AgNO_3 and distilled water. Then 0.1 M HNO_3 solution and half of the ethanol were added to the starting solution. This mixture was stirred for 20 min at room temperature to form solution-A. In another beaker, TEOS and the remaining portion of ethanol were mixed for 20 min to obtain solution-B then solution-A was slowly added into solution B under stirring. After complete addition, the mixture was stirred for 100 min at room temperature and poured into polystyrene test tubes and sealed with Parafilm for gelation. Gelation occurred in air after 4–5 days.

2.1.2 Acid/base catalyzed sol-gels

Sol-gel mixtures as listed in Table 1 with low concentration, i.e., $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.0037$ and moderate concentration, $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ were prepared. The higher silver concentrations were not prepared because these higher silver concentrations resulted in inhomogeneous mixing and phase separation of silver precipitates. In the first step, the required amount of AgNO_3 and H_2O is stirred at room temperature for 20 min to form solution-C. In another beaker, TEOS–ethanol solution, solution-D, was mixed. Then 0.1 M HNO_3 solution was added drop-wise into TEOS containing solution (solution-D) to adjust the pH to a value of $\text{pH} = 1$. The pH adjusted solution-D was stirred for 10 min followed by dropwise addition of 0.75 M NH_4OH solution to increase the pH to a value of $\text{pH} = 2.0$. At this time solution-C is then poured into solution-D. After mixing for 10 min, the pH of the mixture is adjusted to 5.0–5.5 by NH_4OH addition. The pH value of the solution-D at the time of the addition of solution-C was found to be critical factor during preparation. When the AgNO_3 – H_2O solution (solution C) was poured into TEOS–EtOH solution at pH lower than two or higher than

Table 1 Formulations and approximate gelation times for silver-doped silica gels obtained by (a) acid-catalysis and, (b) acid/base-catalysis route

Acid catalysis	$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$	$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$
Formulation	TEOS: AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3	TEOS: AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3
(Molar ratio)	1:0.015:2:8:0.015	1:0.060:2:8:0.015
Gelation time	4–5 days	4–5 days
Acid/base catalysis	$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.0037$	$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$
Formulation	TEOS: AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3 : NH_4OH	TEOS: AgNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3 : H_4OH
(Molar ratio)	1:0.0037:3.8:2:0.03:0.02	1:0.015:3.8:2:0.03:0.02
Gelation time	40 min	40 min

All concentrations shown are in molar ratio

four, small black precipitates were formed, leading to an inhomogeneous mixture. The optimum pH value of solution-D, which gives a homogenous solution upon mixing, was found as pH 2.7–2.8. Under these conditions, the final solution was free of any small dark precipitates and did not show a color change. Final sol-gel mixtures were poured into polystyrene test tubes and sealed with Parafilm. The complete gelation in air and syneresis were observed in 1 h and 3–4 h, respectively.

2.1.3 Aging and thermal treatment of sol-gels

Both acid and acid/base catalyzed gels were aged in sealed test tubes for 7 days. After 7 days, the tubes were opened and samples were dried for 1 week in air at room temperature. Resultant monolithic gels were ground into powder form and further dried at 70 °C for 3 days. After drying they were calcined in air for 2 h at the following temperatures: 200 °C, 400 °C, 600 °C and 800 °C.

2.2 Characterization

2.2.1 XRD

X-ray diffraction analysis of the powder samples was performed using a Rigaku X-ray diffractometer D/Max-2000 PC. X-ray source was Ni-filtered CuK_α radiation. The X-ray source operating voltage was 40 kV and the scan rate was $2^\circ/\text{min}$. The silver particle size was estimated by the Scherrer equation by analyzing the half-width broadening of the (111) diffraction peak [27].

2.2.2 Optical absorption

The optical absorbance of the powder gel products was measured using an ultraviolet-visible diffusive reflection spectrometer (Varian Bio 100 UV-Vis Spectrophotometer) in the wavelength range of 200–800 nm. In a typical experiment transmission measurements were performed using constant amount of powder sample suspended in millipore water in a standard quartz cuvette. A sol-gel derived pure silica glass powder was used as a reference sample, to evaluate the background contribution.

2.2.3 Microstructural analysis

The pore sizes and distributions were determined using Quantachrome Autosorb-1-C/MS Model BET system according to BJH model. The analysis was carried out with approximately 0.3 g of sample using nitrogen as the absorbing gas and with helium flow as the evacuating gas.

3 Results

3.1 XRD analyses

3.1.1 Acid-catalyzed sol-gels

Figure 1 shows the XRD patterns of the acid-catalyzed samples of two different concentrations after heat treatment at 200 °C, 400 °C, 600 °C and 800 °C. The insets show the XRD pattern of sol-gel derived pure silica powder calcined for 2 h at 600 °C for comparison. Figure 1a presents the XRD patterns of samples containing moderate silver dopant concentration of $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ and Fig. 1b shows the XRD patterns of samples containing higher silver $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$. As shown in Fig. 1a for moderate silver containing samples after heat treatment at 200 °C, 400 °C and 600 °C only a broad peak representing the amorphous silica network is present. No other peaks

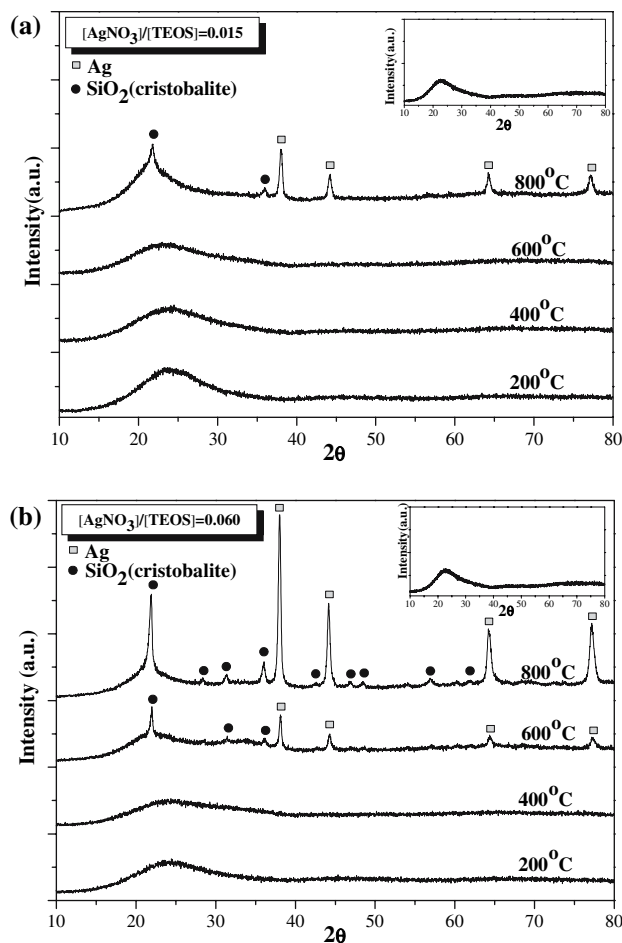


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of silver containing silica gels prepared by acid-catalysis process with two different concentration (a) $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$, (b) $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$ heat treated for 2 h at different temperatures. The insets show the XRD pattern of undoped sol-gel derived silica calcined for 2 h at 600 °C

including any peak for a silver phase are present. Heat treatment at 800 °C leads to crystallization of the amorphous silica to cristobalite. In addition to the cristobalite peak, four peaks assigned to metallic silver at around $2\theta \approx 38^\circ$, 45° , 64° and 77° are present. XRD patterns for high silver containing samples as shown in Fig. 1b indicate the presence of silver after a heat treatment at 600 °C as well as at 800 °C. Diffraction patterns of samples with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$ silver content heat treated at 800 °C show an increase in the intensity of diffraction lines of silver compared to those of the same composition calcined at 600 °C. Another distinction between these sets with varying silver concentration is the difference in crystallization trend of the silica matrices, which is promoted by an increase in silver amount. For acid-catalyzed silica with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$ crystallization to cristobalite is observed at 600 °C, whereas for less silver containing gels with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ crystallization is not observed until 800 °C.

The average particle size of the silver particles formed after different heat treatments is shown in Table 2. For moderate of silver containing gels ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$), the average size of the silver particles was 24 ± 2 nm after heat treatment at 800 °C. In high-silver containing gels ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$) samples, the average particle sizes were 28 ± 2 nm and 30 ± 2 nm, after heat treatments at 600 °C and 800 °C, respectively.

3.1.2 Acid/base catalyzed sol-gels

Figure 2 shows the XRD patterns of two-step acid/base catalyzed gels with two different silver concentrations after heat treatment at 200 °C, 400 °C, 600 °C and 800 °C. Again the insets show the XRD pattern of sol-gel derived undoped silica after 2 h of calcination at 600 °C. Figure 2a shows the XRD patterns for gels with a concentration of

Table 2 Average diameter of silver particles in silica gels after calcination for 2 h at different temperatures

Sol-gel formulation (Calcination temperature)	Silver particle size (nm)
<i>Acid-catalyzed gels</i>	
$\text{AgNO}_3/\text{TEOS} = 0.015$ (800 °C)	24 ± 2
$\text{AgNO}_3/\text{TEOS} = 0.060$ (600 °C)	28 ± 2
$\text{AgNO}_3/\text{TEOS} = 0.060$ (800 °C)	30 ± 2
<i>Acid/base-catalyzed gels</i>	
$\text{AgNO}_3/\text{TEOS} = 0.0037$ (800 °C)	n.a.
$\text{AgNO}_3/\text{TEOS} = 0.015$ (400 °C)	19 ± 2
$\text{AgNO}_3/\text{TEOS} = 0.015$ (600 °C)	30 ± 2
$\text{AgNO}_3/\text{TEOS} = 0.015$ (800 °C)	32 ± 2

n.a.: not available

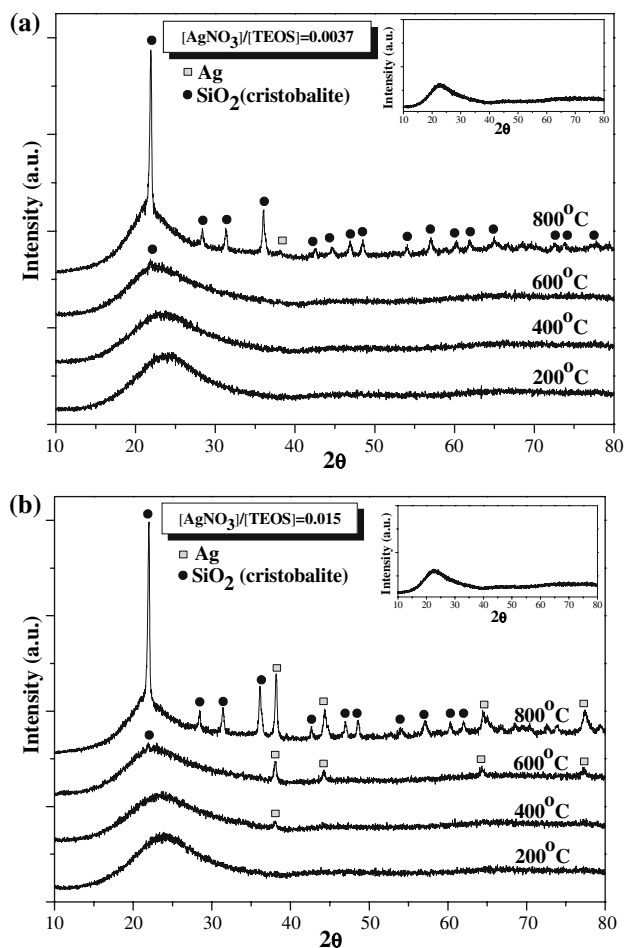


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of silver containing silica gels prepared by acid/base catalysis process with two different concentration (a) $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.0037$, (b) $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ heat treated for 2 h at different temperatures. The insets show the XRD pattern of undoped sol-gel derived silica calcined for 2 h at 600 °C

$[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.0037$ and Fig. 2b shows the XRD patterns for gels with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$. For acid/base catalyzed gels with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.0037$ only an amorphous phase is observable up to 600 °C. Crystallization of silica starts at around this temperature as revealed by a very weak intense peak distinguishable at $2\theta \approx 22^\circ$ overlapping with the broad amorphous silica peak. After calcination at 800 °C, the XRD pattern shows only one small silver peak at around 38° corresponding to (111) diffraction of silver, as well as intense diffraction lines of cristobalite. For the acid/base catalyzed gel with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ only a broad amorphous peak up to 200 °C is visible. After firing at 400 °C, in contrast to the acid-catalyzed gels with the same silver concentration acid/base catalyzed gels show a diffraction peak of silver metal. At 400 °C, only one weak silver metal peak at around $2\theta \approx 38^\circ$, corresponding to the most intense (111)

diffraction plane of silver, is observable. Calcination temperatures of 600 °C and 800 °C resulted in a gradual increase in the intensity of silver peaks and additional silver peaks are observed. Transformation of amorphous silica to cristobalite occurs after a heat treatment at 600 °C.

The average silver particle sizes for this set are listed in Table 2. In the low-silver containing sample ($[AgNO_3]/[TEOS] = 0.0037$), the average size of silver colloids could not be determined because of very small peak resolution. For moderate amount silver containing gels ($[AgNO_3]/[TEOS] = 0.015$) the average particle size are 19 ± 2 nm, 30 ± 2 nm and 32 ± 2 nm, after heat treatments at 400 °C, 600 °C and 800 °C, respectively. Higher calcination temperature resulted in slightly larger silver particle size.

3.2 BET analysis

Figure 3 shows the nitrogen gas adsorption isotherms for silver-doped silica gels after calcination at different temperatures. Average pore size and distribution are both presented. The silver concentration was $[AgNO_3]/[TEOS] = 0.015$ in all cases and all samples were calcined for 2 h. For the acid-catalyzed gels, after calcination at 200 °C, the average pore size and surface area were <25 Å and 325 m²/g, respectively. The average pore size and surface area do not change remarkably with increasing calcination temperature; for both calcination treatments at 400 °C and 600 °C, surface area and average pore size were found at around 310 – 345 m²/g and <25 Å. For acid/

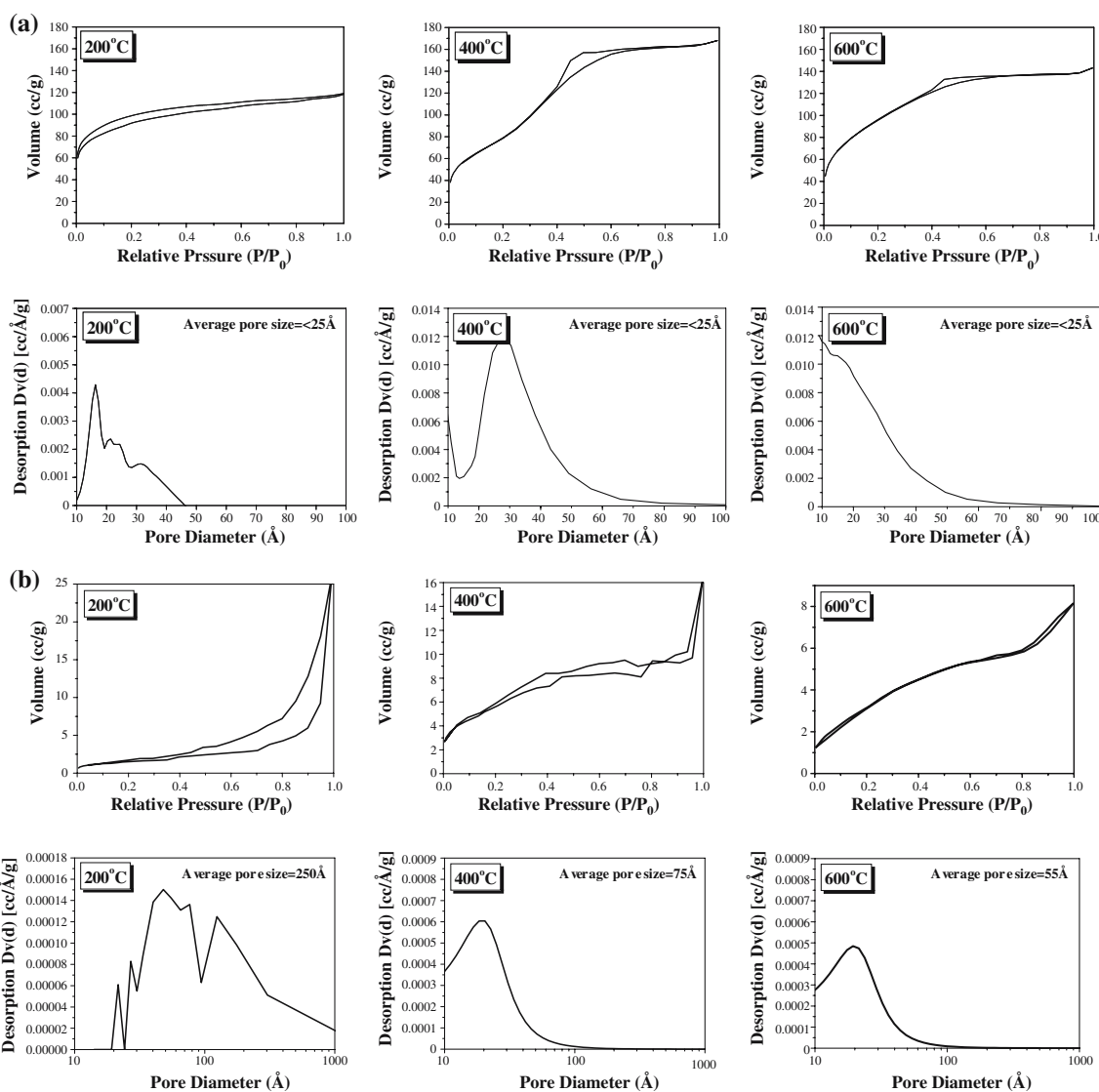


Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution for silver doped silica prepared, (a) by acid catalysis route with $[AgNO_3]/[TEOS] = 0.015$ calcined for 2 h at 200 °C, 400 °C and 600 °C; (b) by acid/base catalysis route with $[AgNO_3]/$

$[TEOS] = 0.015$ calcined for 2 h at 200 °C, 400 °C and 600 °C. The BJH average pore diameters are shown on pore size distribution graphs

base catalyzed gels on the other hand porosity and surface area both change with calcination temperature; the average pore size and surface area after calcination at 200 °C were determined as 250 Å and 5.2 m²/g. The average pore size was found as 75 Å and 55 Å after calcination at 400 °C and 600 °C, respectively. The surface area for the samples calcined at 400 °C and 600 °C were higher than that for 200 °C reaching to a value in the range of 15–20 m²/g. For both synthesis routes, samples calcined at 800 °C did not exhibit micro- or meso-porosity measurable with nitrogen gas.

3.3 UV–Vis analysis

Figure 4 shows the absorption spectra for the acid and acid/base catalyzed gels with two different silver concentrations, after heat treatment at 200 °C, 400 °C, 600 °C and 800 °C. Figure 4a presents the spectra for acid catalyzed gel with a silver concentration of [AgNO₃]/[TEOS] = 0.015. Heating at about 800 °C induced the evolution of a peak at around 412 nm due to the surface plasmon resonance of the silver particles. Figure 4b shows the optical absorption spectra for acid-catalyzed gel with an initial concentration of [AgNO₃]/[TEOS] = 0.060. Heating at about 600 °C induced the evolution of a small peak at around 412 nm. Further increase in the annealing temperature to 800 °C drastically increased the intensity of the surface plasmon resonance peak.

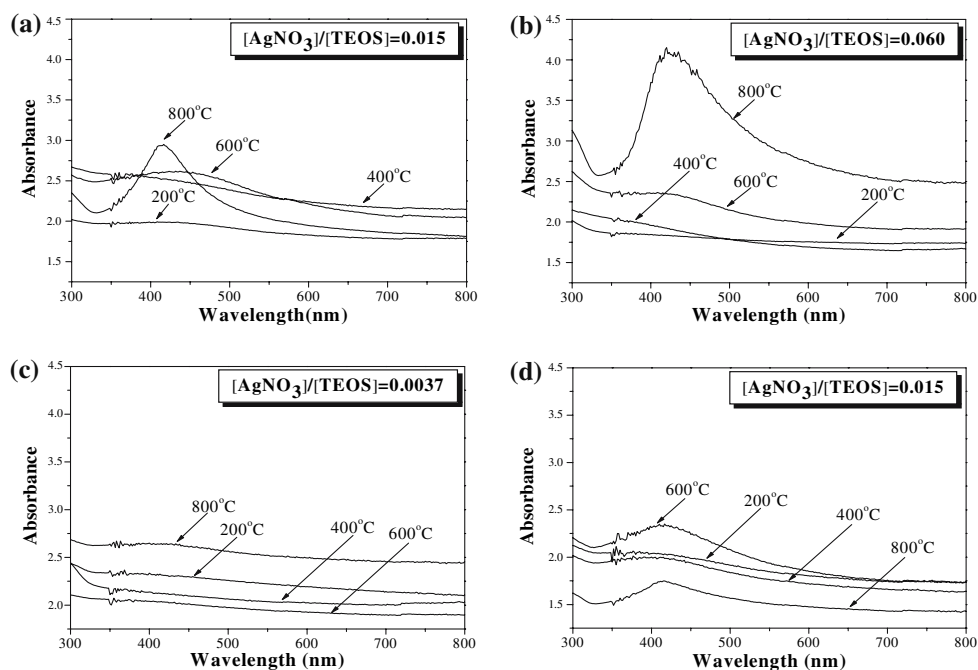
Figure 4c shows the optical absorption spectra of the acid/base catalyzed gel with a silver concentration of [AgNO₃]/[TEOS] = 0.0037. The surface plasmon

resonance of silver is hardly observable even after heating to 800 °C. Figure 4d shows the optical absorption spectra for the acid/base catalyzed gel with [AgNO₃]/[TEOS] = 0.015. Heating to 200 °C induced the evolution of the surface plasmon peak of silver at 412 nm, which appears as a wide shoulder for samples calcined at 200 °C and 400 °C. It took a well-defined peak shape when the calcination temperature was raised to 600 °C. After heat treatment at 800 °C, the surface plasmon resonance peak for silver was still present.

4 Discussion

The most notable difference between the two processing routes is the total gelation time. The gelled state was achieved in 4–5 days for the acid-catalyzed process, whereas the acid/base catalyzed system gelled in 40 min. This difference is due to achieving the optimum hydrolysis and condensation pH conditions in the case of two-step catalysis [28]. Another processing related distinction is the total silver amount that can be incorporated into silica. For the two-step acid/base catalyzed route the maximum amount of silver that can be incorporated is at around a concentration corresponding [AgNO₃]/[TEOS] = 0.015. In the two-step acid/base catalyzed route; higher silver doping; i.e., [AgNO₃]/[TEOS] > 0.015 resulted in structurally inhomogeneous gels where phase separation of silver precipitates occurs. This essentially limited the production of gels with higher amount of silver via two-step catalysis route.

Fig. 4 UV–Vis absorption spectra of silver doped silica prepared by acid catalysis route with (a) [AgNO₃]/[TEOS] = 0.015, (b) [AgNO₃]/[TEOS] = 0.060, and by acid/base-catalysis route (c) [AgNO₃]/[TEOS] = 0.0037, (d) [AgNO₃]/[TEOS] = 0.015 after calcinations for 2 h at 200 °C, 400 °C, 600 °C and 800 °C



For both synthesis routes acid and acid/base catalyzed gels, after a heat treatment in the range of 200 °C–800 °C silver nitrate (AgNO_3) in the gel should decompose at around 350 °C expelling nitrate in the form of nitrogen gas and generating metallic silver particles in the silica matrix by spontaneous reduction of the silver ions. However XRD results revealed differences in the temperature required to form metallic silver particles due to differences in the processing route.

For the gels produced by acid-catalysis route, the silver is only observable after calcination at 800 °C for moderate silver containing silica ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$). In the case of higher silver containing samples ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$) of the same processing route, silver particles were formed at a lower calcination temperature of 600 °C. But for both concentrations, no silver peak was observed for calcination temperatures of 400 °C and lower. For acid/base catalyzed gels with low silver concentration ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.0037$) produced by the two-step catalyst method a silver peak in the XRD pattern is only present for samples calcined at 800 °C. No silver peak is present for the samples calcined at 400 °C or 600 °C.

Absence of silver XRD peak for gels heat treated at lower temperatures may be due the amorphous silica matrix with a very broad peak overlapping to some extent with the silver peak which is in trace amount for detection by XRD. Therefore, missing silver peaks may be due to the intrinsic limitation of XRD itself as there is only limited amount of silver with an average size of 20–30 nm is available for detection. This is also supported by the optical absorption measurements. For instance, the XRD analysis of the acid-catalyzed gel with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ heat treated at 400 °C and 600 °C do not exhibit any silver peak. On the other hand, UV–Vis spectra of the silica gels which had been heat treated at 400 °C and 600 °C show a shoulder centering around surface plasmon resonance peak position (Fig. 4a). This suggests presence of metallic silver particles in the silicate gels after heat treatments even though they are absent in the XRD patterns. Same is valid for the acid/base catalyzed gel of the concentration $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.0037$, where no XRD peak is observable for samples calcined at 400 °C and 600 °C. But UV–Vis in Fig. 4c shows the features resembling a wide and weak intensity peak for colloidal silver centered at 412 nm. The conflict between XRD and UV–Vis results for higher silver nitrate $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ containing set of acid/base-catalyzed gel is valid only for the sample calcined at 200 °C. This gel calcined at 200 °C does not exhibit any silver XRD peak but a silver surface plasmon resonance peak as shown in Figure 4d. The XRD and UV–Vis for the samples calcined at higher temperatures ($T > 400$ °C) indicate parallel results. This particular composition in fact leads to best efficiency in terms of

metallic silver formation extent, i.e., with moderate silver loading and relatively low calcination temperature at around 400 °C. This point will be clarified further in our discussion.

Differences in the processing route also lead to a different crystallizations trend for the glassy silica matrices. Based on the XRD results, for both processing routes, higher silver dopant leads to a promotion in the crystallization of the silica matrix into cristobalite. This effect is more evident for acid-catalyzed gel, in which crystallization of silica starts somewhere between 600 °C and 800 °C at a moderate silver concentration ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$). In contrast, for the silica with higher silver loading ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$) again formed by the acid-catalysis route, crystallization starts at a much lower temperature; somewhere between 400 °C and 600 °C. These acid-catalyzed gels differ in terms of total degree of crystallization achieved at maximum calcination temperature of 800 °C. The cristobalite diffraction peak for the samples calcined at 800 °C for the higher silver containing sample ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$) is much more intense compared to those of the lower silver containing gel ($\text{AgNO}_3/\text{TEOS} = 0.015$). On the other hand crystallization of the acid/base catalyzed silica gel does not start until reaching to 600 °C for both low ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.0037$) and moderate ($[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$) silver containing gels. At calcination temperature of 800 °C higher silver containing gel has more intense cristobalite peak. Almost for every silver containing gel formulation the crystallization trend to cristobalite at 600 °C is relatively higher than that in phase pure silica, as depicted by the insets in XRD figures. According to previously suggested model, improved crystallization of amorphous sol-gel derived silica occurs due to presence of metallic silver particles. It is believed that metallic colloids disrupt the amorphous network and lead to ionic vibrations at the glass–metal interface, which initiate the atomic arrangement for crystallization [29]. The improved crystallization of silver-doped silica has been also related to heat localization effect, where each metallic particle acts as a local heating center in close approximation in the glassy matrix [30]. This type of arrangement reduces the kinetic barrier for crystallization of glassy silica matrix.

But in our case, in addition to silver concentration some other factors are also critical for the difference in silica crystallization degree. This is based on the fact that at the same silver concentration of $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ only acid/base catalyzed gel shows signs of limited crystallization. In addition, when 800 °C XRD patterns are compared, acid/base catalyzed gel exhibits a much more intense cristobalite peak compared to that of acid-catalyzed gel. This observation suggests that another microstructural property controlling the crystallization behavior of the

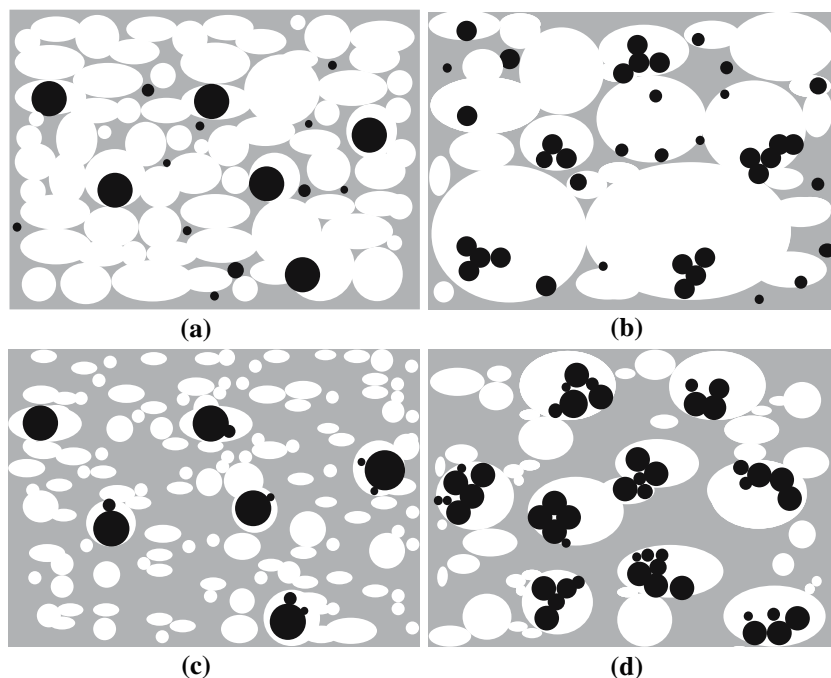
silica matrix (in addition to silver amount) is the porosity and its effect on the development of silver particles in silica during gel formation and subsequent thermal treatments. The BET isotherm for the acid-catalyzed gel in the fully dried state is indicative of a type-I microporous absorbent with an average pore size of $<25 \text{ \AA}$ determined according to the BJH model. A type-IV isotherm typical of a mesoporous solid is observed for the two-step acid/base catalyzed gel with an average pore size of 250 \AA exhibiting a more open microstructure. This effect is analogous to the pH effect on microstructure, well known for silica gels synthesized from silicon alkoxides [31]. Sol-gels formed under acid-catalyzed conditions are in the form of highly overlapping linear or randomly branched chain networks. During densification, this network further cross-links into a compact structure with limited free volume. For the acid/base catalyzed synthesis, as followed in rapid gelling silica the microstructure is more particulate, and the free volume is quite large. As revealed by the XRD data even the lowest silver doped acid/base catalyzed gel with bigger pores reaches a higher degree of crystallization at the highest calcination temperature ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) compared to the more dense acid-catalyzed gels with higher silver concentration. The crystallization of silica matrix is not only affected by silver concentration, but also by silver size and porosity and its distribution in silica matrix which both strongly depend on the processing route.

It is clear, within the systems studied here, the porosity affects the silver particle size attained in silica in the as-gelled state as well as during following thermal treatments.

The average silver particle sizes shown in Table 2 imply that after heat treatment at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for the gels with the same silver concentration of $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ are $24 \pm 2 \text{ nm}$ and $32 \pm 2 \text{ nm}$, for acid and acid/base catalyzed gels, respectively. Even though the same amount of AgNO_3 is present in the starting sol-gel mixture, the acid/base catalyzed gel contains bigger silver particles or agglomerates of the colloidal metallic silver. As the structure becomes more open, there is a higher chance for precipitation of bigger silver colloids in the pores of silica or in the silicate network during hydrolysis and condensation. In this case, precipitation of silver occurs within silica the network and simultaneously and more probably on the pore surfaces as these sites are energetically more favorable due to higher free energy. During the heat treatments silver diffusion occurs faster due to more open space and the possibility of formation of silver aggregates increases as also suggested by other investigators [30, 32].

The improved crystallization trend of silica gels with big pores obtained by two-step acid/base catalysis can be explained with the help of the schematics shown in Fig. 5. This figure represents the microstructure of the selected silver-doped silica gels for the two gel processing routes employed in this study. The silver concentration was $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ for both gels. This figure also describes and summarizes the microstructural changes and suggests a mechanism for evolution of the final microstructure and chemical identity of the gels as a result of heat treatment from $200 \text{ }^\circ\text{C}$ to $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Figure 5a and b represents the microstructure at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ for acid and acid/

Fig. 5 Schematic illustrations of silver particles (*black features*) and porosity (*white regions*) of the sol-gel derived silica matrix (*gray regions*) with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ after calcination for 2 h at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) acid-catalyzed, (b) acid/base catalyzed gels, and after calcination for 2 h at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (c) acid-catalyzed, (d) acid/base catalyzed silica gels



base catalyzed gels, respectively. Figure 5c and d represents the microstructure of the same gels after heat treatment at 800 °C. The gels of different processing routes show two major differences at both conditions: (i) porosity—acid/base catalyzed gels typically have more pore space (mesoporous) and (ii) the silver particle size—acid/base catalysis route leads to larger silver particles/agglomerates in the silica matrix compared to those formed through acid-catalysis. When the microstructural changes are considered during heating from 200 °C to 800 °C; for both processing routes calcination produces densification of the silica leading to relatively smaller pore size after calcination compared to those of the unheated gels. With heat treatment at 800 °C the acid/base catalyzed silica contains bigger pores; as the initial pore size before heat treatment is considerably larger compared to the acid-catalyzed gel. In addition to above-mentioned microstructural differences as depicted by the schematics in Fig. 5, another unique property of the acid/base catalyzed gel is the change in silver particle size with calcination temperature. The remarkable character of the acid/base catalyzed gels is the growth of silver agglomerates with increasing calcination temperature. As the heat treatment temperature increases from 400 °C to 800 °C, the silver colloid size increases from approximately 19 ± 2 nm to 32 ± 2 nm. Similar conclusions for silver nanocrystal-doped porous silica films were also previously reported in the literature, suggesting dissolution or partial oxidation of dispersed silver nanocrystals with an average size of 15 nm or smaller during calcination in temperature range of 450 °C–500 °C [19]. After further calcination at temperatures higher than 550 °C coarsening of bigger silver clusters was reported in expense of dissolution of smaller clusters of silver. The similar increase in silver particle size is observed in our study. This increase can be explained by the fact that the dispersed silver nanoparticles in the silica matrix melt to reduce the interfacial energy by Raleigh shape instability; in this way isolated silver particles diffuse to previously formed larger silver particles—agglomerates—on the pore surfaces.

For the acid-catalyzed gels with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.015$ silver particle size is only available for the samples heat treated at 800 °C ($24 \text{ nm} \pm 2$), considerably smaller compared to that for acid/base catalyzed gels of the same concentration which have a silver particle size of 32 ± 2 nm. But for the gel with $[\text{AgNO}_3]/[\text{TEOS}] = 0.060$, the silver sizes were found to be 28 ± 2 and 30 ± 2 nm after 600 °C and 800 °C, respectively, suggesting that the silver particle size is not greatly influenced by calcination temperature for this route in the temperature range studied. The silver growth mechanism suggested for acid/base catalyzed gels is also valid for acid-catalyzed system. But, since the initial pore size is smaller and since it gets much

smaller with calcination, there is more confined space for the growth of silver agglomerates.

In summary, based on the experimental findings and suggested model, for the acid-catalyzed slow-gelling system; (1) the silica matrix is more dense, with a pore size of less than 25 Å, (2) silver colloids are distributed in a three-dimensional silicate network as well as on the pore surface, (3) silver particle size does not change significantly with increasing calcination temperature and (4) has a representative homogenous silver particle size of at around 24–30 nm in the thermal treatment range of 200 °C–800 °C. On the other hand, for the two-step acid/base catalyzed silica; (1) the silica-based matrix exhibit relatively more open microstructure with bigger pores (250 Å), (2) exhibits both isolated dispersed colloidal nanoparticles together with clusters/agglomerates of silver precipitates on the pore surfaces, (3) the size distribution of silver particles changes with calcination temperature; at lower temperatures at around 400 °C silver is distributed in the silica matrix mostly as dispersed nanoparticles and limited agglomerates of silver colloids with an average size of 19 ± 2 nm yet reach 32 ± 2 nm after a heat treatment of 800 °C. In addition, with an increase in calcination temperature the number of this isolated colloids decrease as agglomerates grow. This special arrangement of relatively larger silver particles, which act as individual crystallization centers, provides a higher potential for silica crystallization even though silica matrix exhibits more open structure.

5 Conclusions

Silica powders incorporated with metallic silver nanoparticles were prepared by two different sol-gel routes. In the first route, slow gelling samples were prepared using organo silicate based aqueous solutions with acid catalyst, while in the second route rapid gelling samples were prepared using a two-step acid/base catalysis. The synthesis method affected both the physical and chemical state of silica matrix and the size of metallic silver. Different synthesis route leads to three major differences for silver-doped silica: (i) microstructure—acid/base gels typically have more open space which are mesoporous which is analogous to the pH effect on microstructure for silica gels synthesized from silicon alkoxides. (ii) Size and distribution of silver particles - after calcination at 800 °C the acid/base gelation route leads to bigger silver nanoparticles/agglomerates in silica matrix compared to those formed in the acid-catalyzed systems. According to proposed model acid/base catalyzed system consisted of dispersed nano silver particles and clusters/agglomerates of silver particles at calcination temperatures lower than 450 °C.

The possible mechanism for the formation of silver agglomerates at higher calcination temperature is based on the higher potential for precipitation of bigger silver in the mesoporous silica during gelation and improved diffusion of silver through larger pores of the silica matrix during subsequent calcination. (iii) Crystallization of the silica matrix-crystallization of silica at higher calcination temperatures is promoted in the acid/base catalyzed gels despite their higher porosity. This is related to the distribution of silver particles in the silica matrix and to the change of the size and distribution of silver colloids with calcination temperature. By an increase in calcination temperature, the number of dispersed colloids decreases and some disappear at the expense of the growth of big agglomerates. This special arrangement of silver particles helps crystallization of the silica matrix by reducing the kinetic barrier needed for the crystallization of the surrounding glassy silica matrix.

Acknowledgements The authors (BA) acknowledge ÖYP Program at Middle East Technical University and METU-BAP (Grant no: 2006-03-08-04) for the financial support. CD also thank TUBITAK for the financial support through Grant 106M061. We also thank Dr. Amy S. Barnes, Dr. Kaan A. Kalkan and Dr. Nathan P. Mellott for their valuable contributions.

References

1. Tanahashi I, Yoshida M, Manabe Y, Tohda T (1995) *J Mater Res* 10:362
2. Matsunami N, Hosono H (1993) *Appl Phys Lett* 63:2050
3. Magruder RH, Osborne DH, Zuhr RA (1994) *J of Non-Cryst Solids* 176:299
4. Ahmed AA, Allah EWA (1995) *J Am Ceram Soc* 78:2777
5. Magudapathy P, Gangopadhyay P, Panigrahi BK, Nair KGM, Dhara S (2001) *Physica B* 299:142
6. Brusilovsky D, Eyal M, Reinfeld R (1988) *Chem Phys Lett* 153:203
7. Hinsch A, Zastrow A (1992) *J Non-Cryst Solids* 147:579
8. Mennig M, Spanhel J, Schmidt H, Betzholz S (1992) *J Non-Cryst Solids* 147:326
9. Mennig M, Endres K, Schmitt M, Schmidt H (1997) *J Non-Cryst Solids* 218:373
10. De G, Licciulli A, Massaro C, Tapfer L, Catalano M, Battaglin G, Meneghini C, Mazzoldi P (1996) *J Non-Cryst Solids* 194:225
11. Kawashita M, Tsuneyama S, Miyaji F, Kokubo T, Kozuka H, Yamamoto K (2000) *Biomaterials* 21:393
12. Garnica-Romo MG, Yañez-Limón JM, Villicaña M, Pérez-Robles JF, Zamorano-Ulloa R, González-Hernández J (2004) *J Phys Chem Solids* 65:1045
13. Ameen KB, Rajasekharan T, Rajasekharan MV (2006) *J Non-Cryst Solids* 352:737
14. Satyanarayana N, Xie XG, Rambabu B (2000) *Mater Sci Eng B72:7*
15. Chakrabarti K, Whang CM (2001) *J Appl Phys* 90:6493
16. Cao Y, Dai WL, Deng JF (2001) *Mater Lett* 50:12
17. Suyal G, Mennig M, Schmidt H (2004) *J Sol-Gel Sci Technol* 29:11
18. Wu PW, Dunn B, Doan V, Schwartz BJ, Yablonovitch E, Yamane M (2000) *J Sol-Gel Sci Technol* 19:249
19. De G, Tapfer L (1996) *Appl Phys Lett* 68:3820
20. De G, Gusso M, Tapfer L, Catalano M, Gonella F, Mattei G, Mazzoldi P (1996) *J Appl Phys* 80:6734
21. Jeon HY, Yi SC, Oh SG (2003) *Biomaterials* 24:4921
22. Sakka S, Kozuka H (1998) *J Sol-Gel Sci Technol* 13:701
23. García MA, García M Heras M, Cano E, Bastidas JM, Villegas MA, Montero E, Llopis J (2004) *J Apply Phys* 96:3737
24. Li WY, Seal S, Megan E, Ramsdell J, Scammon K, Lelong G, Lachal L, Richardson KA (2003) *J Apply Phys* 93:9553
25. Samuneva B, Dimitriev Y, Dimitrov V, Kashchieva E, Encheva G (1998) *J Sol-Gel Sci Technol* 13:969
26. Kokkoris M, Trapalis CC, Kossionides S, Vlastou R, Nsouli B, Gröttschel R, Spartalis S, Kordas G, Paradellis Th (2002) *Nucl Instrum Methods B* 188:67–72
27. Cullity BD, Stock SR (2001) *Elements of X-ray diffraction*. Prentice-Hall, New Jersey, pp 170
28. Brinker CJ, Scherer GW (1990) *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Chapter 5. Academic Press, San Diego
29. Ortega-Zarzosa G, Martínez JR, Robledo-Cabrera A, Martínez-Castañón GA, Sánchez-Loredo MG, Ruiz F (2003) *J Sol-Gel Sci Technol* 27:255
30. Garnica-Romo MG, González-Hernández J, Hernández-Landaverde MA, Vorobiev YV, Ruiz F, Martínez JR (2001) *J Mater Res* 16:2007
31. Brinker CJ, Scherer GW (1985) *J Non-Cryst Solids* 70:301
32. Garnica-Romo MG, Yañez-Limón JM, González-Hernández J, Ramírez-Bon R, Ramírez-Rosales D, Zamorano-Ulloa R, Tirado-Guerra S (2002) *J Sol-Gel Sci Technol* 24:105

ACERS 2007 GLASS & OPTICAL MATERIALS DIVISION MEETING
&
18TH UNIVERSITY CONFERENCE ON GLASS

MAY 20-23, 2007

DoubleTree Hotel • Rochester, New York

www.ceramics.org/glass2007

Meeting Guide
&
Abstract Book

The
American
Ceramic
Society
www.ceramics.org



Organized by:

The American Ceramic Society (ACerS) and
NYS College of Ceramics at Alfred University

under 393 nm irradiation over the entire compositional range. The National Science Foundation is thanked under grant DMR 05020518 and Coe College is also acknowledged for further student support.

(GOMD-P05-S1-026-2007) Correlation between Local Structure and Ionic Conductivity in GeS₂-based Oxy-Sulfide Glasses

Y. Kim^{*}, J. Saienga, S. W. Martin, Iowa State University, USA

Lithium oxy-sulfide glasses, such as the Li₂S + SiS₂ (or Li₂S + GeS₂) + Li_xMO_y (Li_xMO_y = Li₃PO₄, Li₄SiO₄, Li₃BO₃, Li₄GeO₄) have been considered as the best solid electrolyte for rechargeable lithium batteries due to their high ionic conductivity of ~10⁻³ (Ωcm)⁻¹ at 25 C and chemical stability toward Li metal anode. Although this conductivity and physical property improvement is important to the battery application of these glasses as solid electrolytes, it is still not clear whether an increase in the conductivity of Li_xMO_y doped glasses is the result of increasing lithium concentrations or the formation of favorable structures for conductivity in the glass matrix, or perhaps both. To have a better understanding of the anomalous conductivity increase in these oxy-sulfide glasses, our approach here is to add GeO₂ systematically to the Li₂S + GeS₂ glass system where oxygen simply is substituted for sulfur without adding any Li cations to the glass. If the conductivity does increase, then the conductivity increase can be more completely and thoroughly understood on the basis of purely structural (mobility) changes to the glass. The ionic conductivities, structures, and thermal and physical properties of Li₂S + GeS₂ + GeO₂ glasses have been investigated. The relationship between the structural changes caused by the addition of GeO₂ and ionic conductivities in Li₂S + GeS₂ + GeO₂ glasses was correlated in an effort to determine the structural origin of the anomalous conductivity increase in these glasses. It was proposed that the "doorway" radius between adjacent cation sites forming a rigid framework of the glass network slightly increases with the addition of oxygen to the glass, which was the major cause in decreasing the activation energy and thereby increasing the conductivity.

(GOMD-P06-S1-027-2007) Glass Formation and Crystallization in the Alumina-Silica-Lanthanum Phosphate System for Ceramic Composites

S. Guo^{*}, Arizona State University, USA

The formation, structure, and dynamics of glasses in the alumina-silica-lanthanum phosphate system and their crystallization were investigated as a function of composition. These are of interest because of their potential as precursors for synthesizing ceramic-matrix-composites via co-crystallization of lanthanum monazite and either mullite or alumina into finely mixed microstructures. The glasses were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry, nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and electron energy loss spectrometry. Glass formation from rapidly quenched liquids was easiest and most consistent for compositions containing silica, such as for mullite-monazite compositions, and more difficult for alumina-monazite compositions. For mullite-monazite glasses, the glass transition temperatures increased linearly from 845 C to 906 C with increasing mullite content. An analysis of the glass structure indicated a network consisting of corner-linked aluminate, silicate and phosphate tetrahedra where aluminum played a central role of separating silicon and phosphorous. It was hypothesized that the glass network consisted of domains of aluminum silicate network edged by phosphate tetrahedra. At relatively mullite-rich compositions, simultaneous and cooperative crystallization of lanthanum phosphate and mullite correlated with the highest crystallization temperatures, and the lowest activation energies of crystallization.

This was preceded by amorphous phase segregation in the glass at lower temperatures. An intermediate phase of lanthanum phosphate was discovered with an orthorhombic unit cell. For compositions of high phosphate contents, lanthanum phosphate precipitated first at about 900 C leaving an essentially pure mullite glass crystallized at about 1000 C. The phosphate phase transformed to monazite at even higher temperatures. Nucleation and growth conditions were identified for forming a continuous boundary phase of monazite that isolated mullite grains, which is desired for fabricating ceramic-matrix-composites.

(GOMD-P07-S2-014-2007) Preparation and Physical Properties of Sol-gel Derived Silver Doped Silica

B. Akkoprü^{*}, C. Durucan, METU, Turkey

Antibacterial materials containing various biocides have been developed and some of them are already in commercial use. But these materials lack chemically durability and continuous release of the biocide for a long period of time. The overall objective of this work is to develop a glass matrix based silver-doped antibacterial material in powder and coating form by using sol-gel technique. This initial phase of our work reports the sol-gel processing parameters required to obtain test platforms for antibacterial performance and chemical durability tests. The physical and chemical properties of silver colloids in silica matrix has been changed in a controlled manner. The effect of silver loading, gelation, drying conditions and calcination temperature for tetraethylorthosilicate (TEOS) based sol-gel systems were investigated. The effect(s) of the sol-gel processing parameters on the chemical state, size, shape, morphology and the distribution of silver nanoparticles in silica matrix has been established using XRD, BET, optical measurements.

(GOMD-P08-S2-015-2007) Microwave Processing of Lithium Disilicate Glass

M. M. Mahmoud^{*}, Virginia Tech, USA

The goal of this study was to understand how microwave energy interacts with lithium disilicate (LS2) glass and glass-ceramic materials under the influence of variable frequency microwave (VFM) processing. The goal has been to provide a fundamental understanding of how microwave energy interacts with materials. Until now, the physical mechanism with which microwave energy heats materials has not been established. A molecular orbital model for absorption of microwave energy by materials has been used to predict the absorption of electromagnetic energy by lithium disilicate glass and glass-ceramics. The model combines the quantum molecular orbital theory with the theory of coupled oscillators to predict the microwave absorption mechanism based on degenerated states in the infrared spectra of the material. In this study, LS2 was crystallized by VFM processing in significantly shorter time and at lower temperature as compared to conventional heating. The reported reduction in time and temperature in this study is believed to be due to the enhanced diffusion caused by microwave energy (the so called "microwave effect"). The crystallization mechanism and the microstructural uniformity of LS2 glass-ceramic samples crystallized by the VFM process and by conventional heating were investigated by x-ray diffraction (XRD), optical and scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared reflectance spectroscopy (FTIRRS) and Raman spectroscopy. In conclusion, the molecular orbital model was used successfully to calculate and to predict the microwave absorption in LS2 glass and glass-ceramics. VFM was used successfully in this study to crystallize LS2 glass directly (without the assistance of other forms of energy). Clear experimental evidence of the microwave effect in the crystallization of LS2 glass by VFM was established.

PREPARATION and PHYSICAL PROPERTIES SOL-GEL DERIVED SILVER DOPED SILICA


Betül AKKOPRU and Caner DURUCAN
Department of Metallurgical and Materials Engineering, METU, Ankara, TURKEY

General Objective


The overall objective of this work is development of silver doped silica for antibacterial applications.

Silver-doped SiO₂

powder



coating



POSSIBLE APPLICATION AREAS

For:

- Air conditioning
- Ventilation or mask filters
- Paints
- Textiles, etc.

For:

- Glass surfaces
- Ceramics
- Kitchen and sanitary ware
- Table tops
- Fridges, etc.

Focus of the Work


The specific objective of the current work is to establish the sol-gel processing parameters to control the microstructural properties of silver doped silicas which may be influential on - antibacterial performance and - long term chemical durability

Critical microstructural factors that might affect the antibacterial performance and durability are;

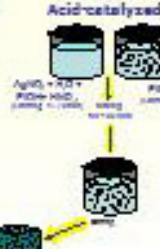
- I. Particle size and distribution of silver
- II. Concentration of silver
- III. Microstructural and chemical properties of silica matrix (A.g. porosity, crystallinity) and their effect on silver size and distribution in the system

Preparation of Silver-Doped Gels

Acid/base-catalyzed



Acid-catalyzed



↓

Precipitate-free colorless gels

Grinding and Drying

Post Treatment: 200°, 400°, 600° or 800°C for 2 h.

- XRD
- BET
- UV-VIS
- Antibacterial Tests

Formulations for Silver-Doped Gels

Acid-catalyzed Gels		Acid/base-catalyzed Gels	
AgNO ₃ (ppm)	AgNO ₃ (ppm)	AgNO ₃ (ppm)	AgNO ₃ (ppm)
SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)
SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)
SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	SiO ₂ (ppm)

□ Only acid catalyst (HNO₃) is used.

□ AgNO₃, TEOS, H₂O and HNO₃, TEOS, H₂O, SiO₂ and HNO₃ were prepared.


□ Acid (HNO₃) and base catalyst (NH₄OH) used.

□ AgNO₃, TEOS, H₂O and HNO₃, TEOS, H₂O, SiO₂ and HNO₃ were prepared.

Gelling Behavior

Acid-catalyzed gels: complex gelling in 3-5 days.

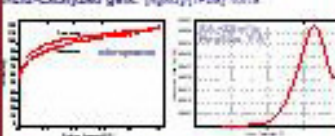
Acid/base-catalyzed gels: complex gelling in 48 min.



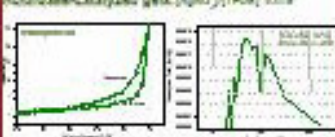
Two-way acid/base catalyst increase the yield of sol-gel reactions. The gelled state was achieved in 4-6 days for the acid-catalyzed process, whereas the acid/base-catalyzed system gelled in 40 minutes.

BET

Acid-catalyzed gels: (pH=1) (ppm) 0.1, 1, 10, 100



Acid/base-catalyzed gels: (pH=10) (ppm) 0.1, 1, 10, 100

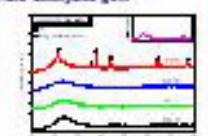


AgNO ₃ concentration	Acid-catalyzed gels	Acid/base-catalyzed gels
200 °C	~1.26A	2.58 C
400 °C	~1.24A	4.88 C
600 °C	~1.23A	6.68 C

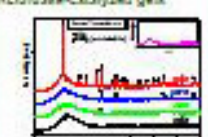
Acid/base-catalyzed gels have more open space which are mesoporous. The acid-catalyzed slow-gelling on the other hand leads to the silica matrix with a pore size of less than 10 Å. This is related with pH effect on microstructure for silica gels synthesized by hydrolysis and condensation of silicic acid.

XRD

Acid-catalyzed gels



Acid/base-catalyzed gels

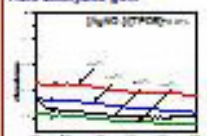


AgNO ₃ concentration	Acid-catalyzed gels	Acid/base-catalyzed gels
200 °C	0.001	0.001
400 °C	0.001	0.001
600 °C	0.001	0.001

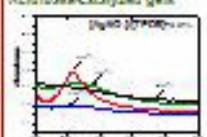
Smaller silver particles can be formed by acid/base catalyzed route. Acid/base-catalyzed route also promotes the crystallization of silica matrix.

UV-Vis

Acid-catalyzed gels



Acid/base-catalyzed gels

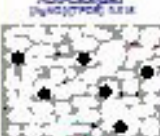


Presence of silver colloids after calcination at 200°, 400°, 600°C can be confirmed by optical measurements.

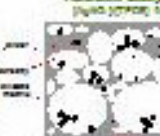
As calcination temperature increases the surface plasmon resonance peak for silver shifts, implying change in the size and distribution of silver particles.

Gel Formation Mechanism

Acid-catalyzed (pH=1) (ppm) 0.1, 1, 10, 100



Acid/base-catalyzed (pH=10) (ppm) 0.1, 1, 10, 100



Smaller silver aggregation, formed due to restricted by limited pores.

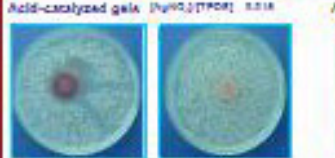
Relatively bigger silver aggregation, formed due to bigger pores.

Synthesis route leads to variations in the silver doped silica gels:

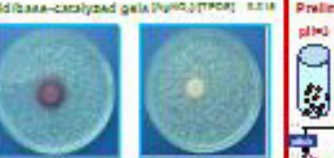
- **Gelation time** - for the same concentration of silver species (AgNO₃)/TEOS (0.1-10) gelation times were found as 4-6 days and 1 hour for acid-catalyzed and two-way acid/base catalyzed systems, respectively.
- **Microstructure** - acid/base gels typically have more open space which are mesoporous which is analogous to the pH effect on microstructure for silica gels synthesized from silicic acid.
- **Size and distribution of silver particles** - after calcination at 600 °C the acid/base catalyzed route leads to bigger silver nanoparticles (aggregations) in silica matrix compared to those formed in the acid-catalyzed system.
- **Crystallization of the silica matrix** - crystallization of silica at higher calcination temperatures is promoted in the acid/base catalyzed gels despite their higher porosity. This is related to the distribution of silver particles in the silica matrix and to the change of the size and distribution of silver colloids with calcination temperature.

Antibacterial Performance

Acid-catalyzed gels (pH=1) (ppm) 0.1, 1, 10, 100



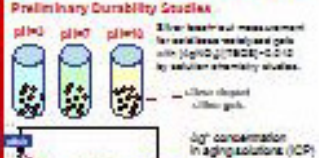
Acid/base-catalyzed gels (pH=10) (ppm) 0.1, 1, 10, 100



For both processing routes higher surface area leads to enhanced antibacterial activity. Acid/base catalyzed gels exhibit relatively better antibacterial performance compared to that for acid catalyzed gels.

Current and Future Work

Preliminary Durability Studies.



□ Silver bacterial measurement for acid/base catalyzed gels with (AgNO₃)/TEOS (0.1-10) by solution chemistry studies.

□ Silver doped silica gels.

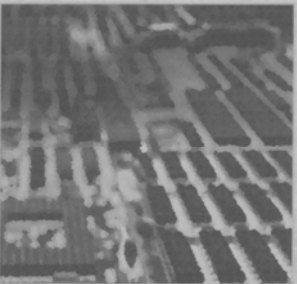
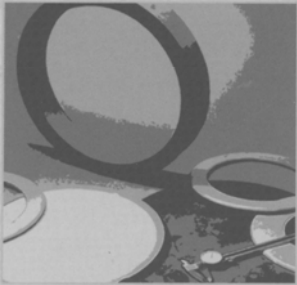
□ Ag⁺ concentration in aging solutions (ICP)

Ag ⁺ concentration (ICP)	pH 1	pH 10
0.1	0.07	0.07
1	0.07	0.07
10	0.07	0.07

The focus for the following work:

- Chemical durability of silver doped silica gels in different aqueous environment (acidic, alkaline) will be determined.
- Different routes developed during powder production will be modified to obtain coatings on glass and ceramics.
- Systematic antibacterial performance tests will be performed for different systems (for powders and coatings).
- Development of colorless silver-doped gels.

This work has been supported The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) and METU-D-1005333 Program.



ABSTRACT BOOK

32ND INTERNATIONAL CONFERENCE
& EXPOSITION ON ADVANCED
CERAMICS & COMPOSITES

JANUARY 27–FEBRUARY 1, 2008

HILTON DAYTONA BEACH RESORT
& OCEAN CENTER
DAYTONA BEACH, FLORIDA USA

Organized by The American Ceramic Society
and The American Ceramic Society's
Engineering Ceramics Division in conjunction
with the Basic Science Division



nces including a bactericidal effect, decomposition of methylene blue and contact angle with a water droplet were very good.

00 PM

(ICACC-S2-056-2008) Dopant Effect in the Copper Oxide Containing Solar Cell

Tzer-Shin*, I-Shou University, Taiwan

cuprous oxide had shown some photovoltaic phenomena in several experimental demonstrations and scientific researches; however, its commercial application was limited because of a very low energy conversion rate. In this experiment, alloying design and processing control were applied to re-evaluate the photovoltaic efficiency of this cuprous-oxide-containing material. In the alloying design, a minor content of cations, such as Al³⁺, Li⁺, or some transition metal ions, were used to replace Cu²⁺ or Cu⁺. Except for cation substitutions, anions like N³⁻, S²⁻, and F⁻ were also introduced to replace O²⁻ for exploring any possibility of such anion substitutions. In the processing control, two kinds of raw materials, solid powders and organometallic compounds, were used to fabricate copper-oxide-containing materials to compare their effects on physical properties and processing practices. Except for raw materials, processing variables such as oxygen partial pressure and temperature during firing were also controlled to observe any valence changes for cations, and cation or anion effect on p- or n-type copper oxide semiconductor. Furthermore, energy conversion rate was also evaluated as a function of process variables, alloying, and p-n design.

20 PM

(ICACC-S2-057-2008) Nanocrystalline Ni/NiO Films As Electrode Materials for Electrochemical Device Uses

Gao*, R. Buchanan, Materials Engineering, USA

Ni/NiO based thin films are potential electrode materials for electrochemical device uses such as pseudocapacitors, fuel cell electrodes, lithium ion batteries and others, because of their high conductivity, large surface area, good catalytic ability, high pseudocapacitive behavior and environmental stability. In this study, the Ni/NiO films were deposited by spin coating using MOD precursors, and heat treated at 0-400°C for ~20 min in controlled ambient. Thermogravimetric analysis (TG), XRD and SEM were used to investigate the thermal behavior, morphology and phase development of the Ni/NiO based thin films. Conductive properties were determined by two or four-point probe methods. Results show that surface morphology, phase composition and resistivity of the deposited films could be sensitively controlled by heat treatment effects. Electrochemical properties of Ni/NiO thin films were also examined by cyclic voltammetry and these showed high initial and reversible discharge capacity and good cycling performance. Data on film characteristics and functions will be presented.

40 PM

(ICACC-S2-058-2008) Structural and Mechanical Properties of Nanostructured Functional Hybrid Coatings Based on Iron Oxide Nanoparticles Dispersed in Poly(hydroxyethyl methacrylate)

Lozes*, N. Chemin, C. Chanéac, S. Cassaignon, Université Pierre et Marie Curie, France; E. Barthel, CNRS/Saint Gobain, France; E. Le Bourhis, Université Poitiers, France; J. Jolivet, C. Sanchez, Université Pierre et Marie Curie, France

Colored hybrid coatings with efficient mechanical properties have been elaborated by introducing goethite (α -FeOOH) nanorods and maghemite (γ -Fe₂O₃) nanospheres in a poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) matrix. The resulting hybrid coatings have been characterized with regard to the dispersion state of the particles, the swelling behavior of the PHEMA matrix and the mechanical properties of the coatings. From a mechanical point of view, both goethite nanorods and maghemite nanospheres yield to a strong reinforcement effect of PHEMA, even at low volume fraction. The origin of this reinforcement is attributed to the existence of strong interac-

tions at the iron oxide-PHEMA interface combined with a homogeneous dispersion of the particles. Moreover, the rod arrangement of the goethite particles has been observed which level off the mechanical impact of the added particles and lead to hybrid coatings with birefringent behavior. Cross-sectional Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Small Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements were performed to evaluate the dispersion of the iron oxide particles through the matrix. Swelling measurements using *in situ* ellipsometry and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) were used to characterize the interface between the iron oxide nanoparticle and the PHEMA matrix. Nanoindentation tests were carried out to determine the mechanical properties of the hybrid films (Young's modulus and hardness) as a function of the particle morphologies and loading. The nature and the strength of the interactions between the nanoparticles and the organic media, the organization of the goethite nanorods and evidences of their influence on the mechanical behavior of the nanohybrid coatings will be discussed.

5:00 PM

(ICACC-S2-059-2008) Microemulsion Routes to Doped Alumina Ceramic Catalysts

P. A. Sermon*, R. Green, S. A. Abdullah, University of Surrey, United Kingdom

Transition-metal doped-aluminas have been prepared using water-in-cyclohexane microemulsions stabilised by TX100 surfactant and 2-propanol co-surfactant by moving through the phase inversion temperature and freeze-drying. The active doped alumina nanoparticles so harvested were incorporated into sol-gel alumina that was then fired at 923K to give ceramic catalysts that have been tested in air pollution control with regard to CO, NO_x and hydrocarbon abatement.

5:20 PM

(ICACC-S2-060-2008) Characterization of Nanoscale Properties of the Interfacial Coatings on SiC Reinforced Fibers

N. Baklanova*, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Russian Federation; A. Titov, General Institute of Geology, Geophysics and Mineralogy SB RAS, Russian Federation; B. Zaitsev, State Scientific Center "Vector", Russian Federation

It is widely accepted that the mechanical behavior of high-temperature composite materials reinforced by SiC fibers is highly dependent on the fibers and matrix interphase. To replace the phenomenological understanding of adhesion, tribology and the interface/fracture mechanics by atomic-scale mechanisms it is necessary to investigate the nanoscopic nature of interphases. The purpose of this work is to develop and to characterize the interfacial coatings for SiC (Hi-Nicalon, Hi-Nicalon-S, Tyranno-SA) reinforced fibers for ceramic matrix composites. As interfacial coatings, refractory oxides, including stabilized zirconia, for SiC fibers have been investigated. The surface chemistry, morphology, composition, topography, roughness, local mechanical and adhesive properties of interphases were evaluated by different analytical techniques, including SEM/EDS, TEM, XPS, XRD, AFM, micro Raman analysis. Direct apparent adhesion force mapping measurements on as-received and coated fibers were performed by atomic force microscopy. The obtained results provide new insights into composite material mechanical performance.

5:40 PM

(ICACC-S2-061-2008) Sol-Gel Derived Silver Nanoparticle Doped Antimicrobial Coatings

B. Akkoprü*, C. Durucan, Middle East Technical University, Turkey

Silver-biocide doped glassy silica coatings prepared by sol-gel method are good candidates for antibacterial applications due to

their relatively simple processing and high chemical durability compared to those for organic coatings. They can be also applied on a variety of materials such as ceramics, glasses and textiles. However, the durability of these coatings is still needed to be improved and understanding the microstructural properties controlling the long term stability and the performance are very critical. The objective of this study is to establish alkoxide based processing routes to form hybrid silica coatings on glass and textiles with controlled silver size and porosity. Effect of heat treatment temperature, initial silver precursor amount and the coating thickness on the formation of silver doped silica thin films were investigated by XRD, UV-vis, FTIR, SEM. The formation of metallic silver colloids in silica matrix was strongly determined by the calcination temperature and the number of coatings applied. In addition, the effect of substrate surface activation, coating thickness and wetting properties of sol formulations on antibacterial performance were investigated. Chemical durability tests for coatings were also performed by solution chemistry analysis, using ICP-MS.

6:00 PM

(ICACC-S2-062-2008) Deposition and Characterization of Adhesive Diamond Coatings on WC-Co Cutting Tools

Y. Tang, Y. Li, Q. Yang*, A. Hirose, University of Saskatchewan, Canada; R. Wei, Southwest Research Institute, USA

WC-Co, an important cutting tool material, has been widely used in the machining of carbon/graphite, plastics, fibre glass, and aluminium composite. In order to prolong the lifetime of the tools and to improve the manufacturing efficiency, hard ceramic coatings are customary to be applied to the surface of the tools. The unique properties of diamond, high hardness, low friction and high wear resistance and high thermal conductivity, as well as the recent development of Chemical Vapour Deposition (CVD) of diamond coating, make diamond an ideal coating for cutting tools. However, CVD diamond coatings suffer from premature adhesion failure on cermet tools due to the interfacial graphitization induced by the binder phase Co and the thermal expansion mismatch between diamond and cermets. In this work, we report on the deposition of adhesive diamond coatings on WC-Co tools using microwave plasma enhanced CVD. Diamond growth on WC-Co was carried out under typical diamond growth conditions. A combination of hydrochloric acid and H₂ plasma pre-treatment was used to modify the surface morphology and to reduce the surface Co concentration of WC-Co tools in order to increase the coating/tool adhesion. Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman spectroscopy and scratch testing were employed to characterize the microstructure and adhesion of the deposited diamond coatings. The SEM and Raman results show that both diamond and graphite were formed on untreated substrates whereas continuous nanocrystalline diamond of high purity were formed on pre-treated substrates. Scratch testing results show that diamond coatings on pre-treated tools had much higher critical scratching load than that on untreated tools, indicating much enhanced diamond coating adhesion on pre-treated tools. The results demonstrated that the surface treatment employed is effective to solve the adhesion problem of diamond coatings on WC-Co tools.

SYMPOSIUM 3

Cell and Stack Design: Performance Analysis and Reliability II

Room: Coquina E

Session Chairs: Edgar Lara-Curzio, Oak Ridge National Lab; Prabhakar Singh, Pacific Northwest National Lab

1:20 PM

(ICACC-S3-062-2008) Multiphysics Foundations for Durability of Solid Oxide Fuel Cells

K. Reifsnider*, F. Chen, C. Xue, University of South Carolina, USA; G. Ju, BD Corporation, USA

Durability is a primary concern for fuel cells, and a major concern for solid oxide fuel cells (SOFCs). SOFCs involve material systems operating at elevated temperatures, typically in the 600-1000°C range, for long periods of time, up to 40,000 hours of expected life for stationary power systems, for example. Since SOFCs are multi-layered composite material systems, durability is often thought of in terms of resistance to mechanical failure, such as cracking of the constituent layers due to thermal expansion mismatch. More generally, durability of SOFCs has been approached by focusing on some major failure modes, including cracking (mechanical failure), chemical degradation, and microstructural changes such as changes in porosity or grain boundaries. The typical focus of such work is to avoid failure. But degradation in these (and other) systems is an imperative; so a reasonable approach to durability – as well as to reliability, life prediction, accelerated characterization, and stimulated simulation, is to focus on degradation mechanisms and rates, in the context of the functionality of the system and the equations that define the collective (and coupled) physics, mechanics, and electrochemistry that controls performance. That is the approach that we are developing. The present paper will examine some of these multiphysics-based degradation modes, and will compare multiphysics modeling with observed changes in SOFC performance. Special attention will be given to the effect of porosity (in all constituents) on performance. A discussion of ionic conductivity of the electrolyte as a function of microstructure will be included. Design of microstructure and nanostructure of patterned cathodes will be discussed in this context. The paper will conclude with a discussion of a multiphysics modeling foundation for considering time-dependent and history dependent performance (especially for cyclic histories) for the purpose of design and as a methodology for accelerated characterization.

1:40 PM

(ICACC-S3-063-2008) Ceramic Materials and Technologies for High Integrated Fuel Cell Systems

A. Michaelis*, Fraunhofer Institute Ceramic Technologies and Systems, Germany

The joint application of structural and functional ceramic technology platforms allows for unique combination and integration of electronic, ionic (electrochemical) and mechanical properties enabling for development of new highly integrated micro-electro-mechanical systems (MEMS). We illustrate this approach for fully integrated fuel cell systems which are well suited for both, portable and small stationary, decentralized power generation. For this, we apply hybrid and multi layer ceramic technologies such as LTCC (low temperature cofired ceramics) and HTCC (high temperature cofired ceramics) processes. These technologies are already wide spread in electronic circuit integration. However, the application of these technologies for micro system integration is still in its beginnings. We present a new fully integrated PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cell system completely manufactured in LTCC technology. This PEM unit delivers power in the sub-Watt range and can for example be used as a battery charging unit for a large variety of handheld devices. For higher power applications in the kW range ceramic SOFC (solid oxide fuel cell) systems can be used. For cost effective production of these high temperature fuel cell systems HTCC technology is used. Examples for fabrication of robust electrochemical MEAs (membrane electrode assemblies), glass seals and contact interlayers are given. Long term operating experiences of SOFC stacks manufactured with these components are briefly discussed. Whereas, PEM systems can be operated with pure H₂ only, SOFC systems can be operated with conventional hydrocarbon fuels such as propane, natural



Sol-Gel Derived Silver Nanoparticle Doped Antimicrobial Coatings

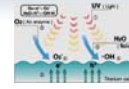
Betül AKKÖPRÜ*, Caner DURUCAN

32nd International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites

Antibacterial Coatings

Photocatalytic Coatings

e.g. TiO₂: UV induced mechanism



Superhydrophobic Surfaces

They are bacteria-static, i.e. minimize physical contact of bacteria with the surface



Organic Coatings: Molecular knives

phycillay destroy the cell wall through their long and flexible hydrocarbon-based arms.

Organic coatings: sensitive to UV-and other enviromental factors



Biocide/Drug Doped Coatings

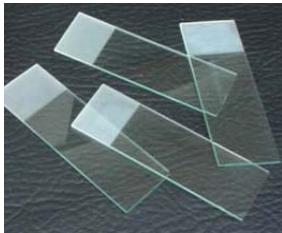
Some biocides are also harmful on human cells. (e.g chlorine)
Bacteria can develop immune response to antibiotics.

Metal Ion Doped Coatings (Ag, Cu, Zn etc)

strong antibacterial activity; non-toxic on human cells, relatively cheap

General Objective

The focus of this work to develop "silver doped coatings" on silicate glass for antibacterial applications.



POSSIBLE APPLICATIONS

for glass surfaces, kitchen-and sanitary ware, table tops, fridges, ceramics, textiles etc.

Silver-doped Glass Surface

Variety of different techniques has been used to introduce silver into silicate glasses:

- Glass routes: High temparture fusion, melt quenching
- Sputtering
- Ion implantation
- Ion exchange
- Sol-gel

Sol-gel method

- Wet aqueous technique:
 - Easy application: Dip or spin coating
 - Silver particles are incorporated into the silica matrix by dissolving silver salts in one of the aqueous sol-gel precursors
- Glassy durable product
- Chemistry allows control on size, the distribution, and the chemical state of silver
- Microporous; High surface area
- Proceing flexibility: Coatings as well as powders can be obtained

Preparation of Coating Solutions

TEOS: Silicon alkoxide

SiO₂ network

AgNO₃ solution

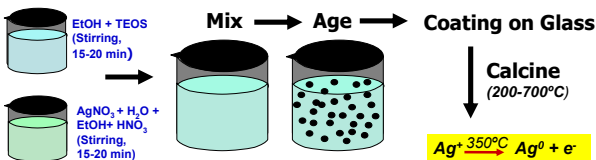
-Hydrolyzing agent
-Silver source

EtOH

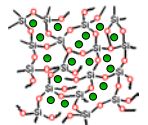
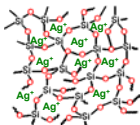
Solvent

Nitric Acid

Catalyst

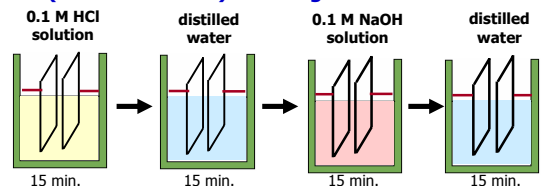


Formulation: (Molar ratio)
TEOS : AgNO₃ : EtOH : H₂O : HNO₃
1 : 0.015 : 2 : 8 : 0.015
[AgNO₃] / [TEOS] = 0.015

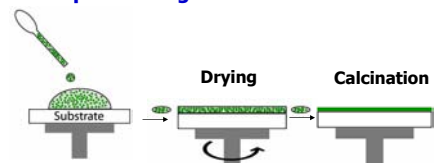


Coating of Glass Substrates

Glass (soda-lime-silica) Cleaning



Coating Process: Spin Coating



Work Presented: Outline

I. Processing of the Coatings

Sol-gel processing details for obtaining uniform, reproducible coating on glass ,

II. Physical and Microstructural Properties of the Coatings

XRD, UV-vis, XPS

Work Presented: Outline

Coating Variables

- Aging time
- Number of coatings
 - 1-5 layers
- Drying process:
 1. Open air
 2. Oven (100°C)
 3. Warm air blowing (70°C)

↓

Effects on Coating Morphology

- Calcination (200-700°C)

↓

On microstructure and physical properties of the coatings

- Silver formation efficiency
- Optical props
- Durability etc.

Coating Morphology: Processing Parameters

Aging time

After 1 hour aging

incomplete aging → **nonhomogenous coverage**

After 3 days aging

mature gel → **uniform distribution/coverage**

Coating Morphology: Processing Parameters

Drying Treatment

6h-25°C Open Air Drying	1h-100°C, Oven Drying	1.5 min-70°C Warm Air Blowing

As-prepared condition

Coating Morphology: Processing Parameters

Number of layers

1 layer coating

3 layer coating

5 layer coating

After heat treatment (2h at 500°C)

Coating Morphology: Processing Parameters

Number of coating layers

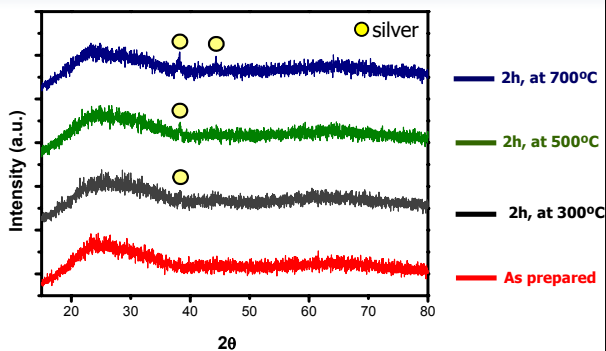
1 layer coating	3 layer coating	5 layer coating
Na/Si (at.%) = 14.2	Na/Si (at.%) = 7.3	Na/Si (at.%) = -0

Multilayered Sol-gel Coating

GLASS (Na₂O-CaO-SiO₂)

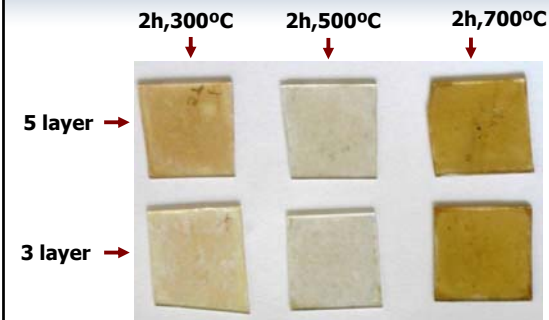
A continuous coating can be obtained by depositing a number of sol-gel films.

Coating Properties: XRD



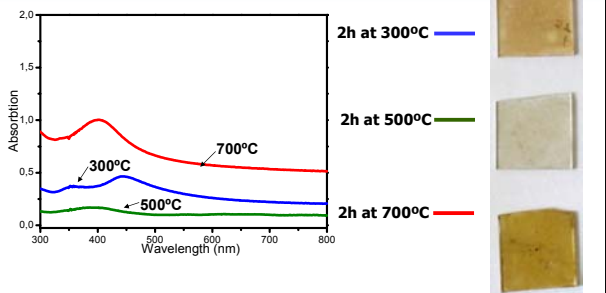
Silver diffraction peaks located @ $2\theta=38.2$ and 44°

Coating Properties: Optical Properties



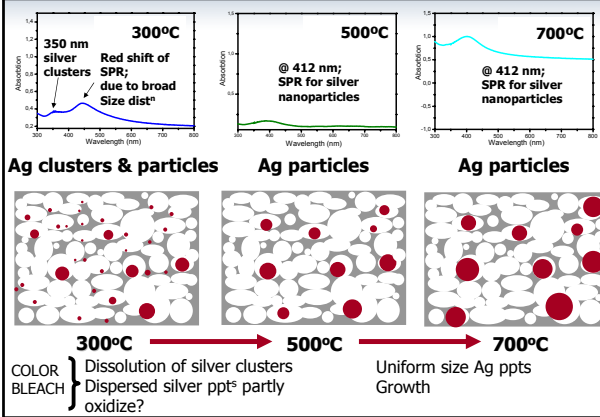
300°C, the color is **pale yellow**.
500°C, color of the coatings becomes **clear**.
700°C it again becomes **dark yellow**

Coating Properties: Optical Properties

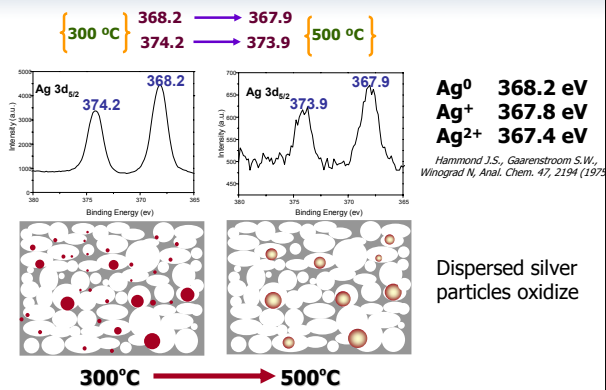


Surface plasmon resonance of silver nanoparticles @ 412 nm

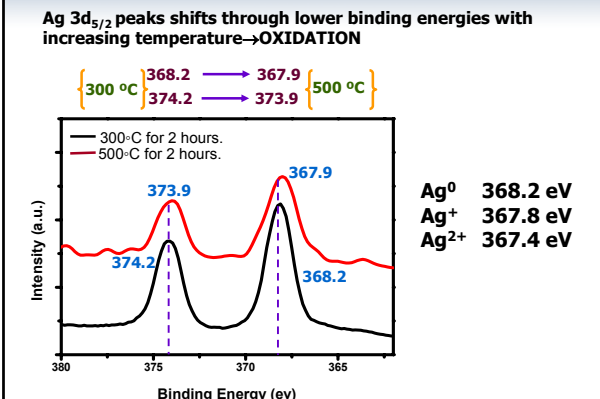
Coating Properties: Optical Properties



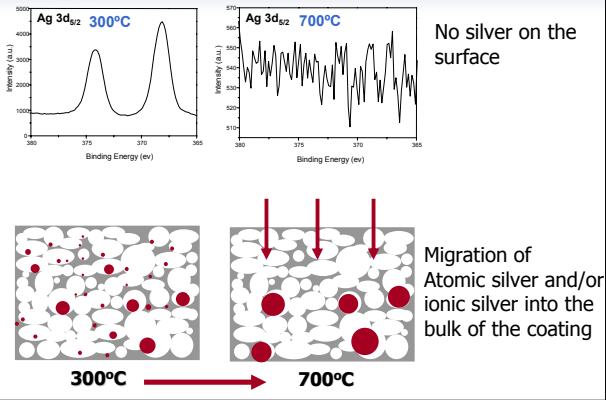
Microstructural Development: Silver particles



Microstructural Development: Silver particles



Microstructural Development: Silver particles



Preparation of Modified (Aluminum) Gels

TEOS: Silicon alkoxide
SiO₂ network

AgNO₃ solution
Hydrolyzing agent
Silver source

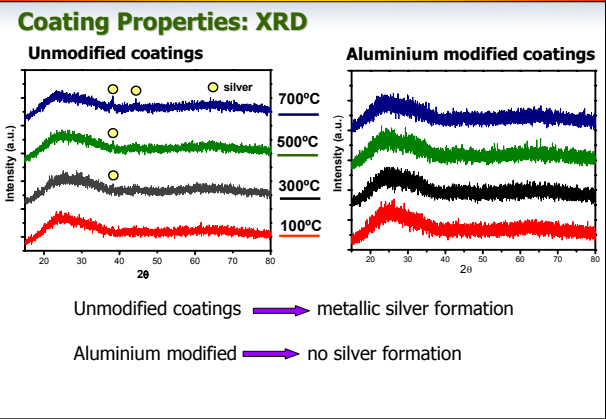
EtOH
Solvent

Nitric Acid
Catalyst

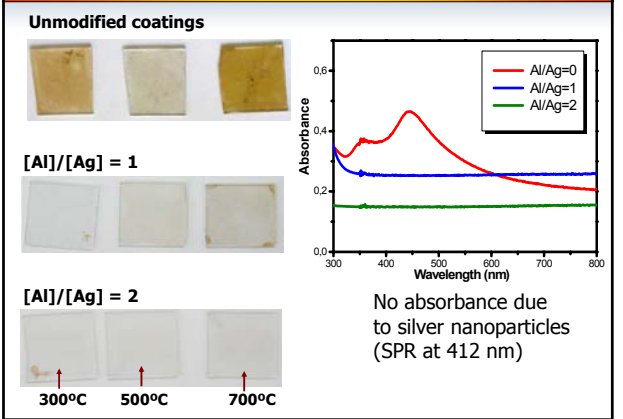
(AlNO₃)₃·9H₂O
[AlO₄]⁻ source

- To control color.
- To improve the long term chemical durability of the coating.

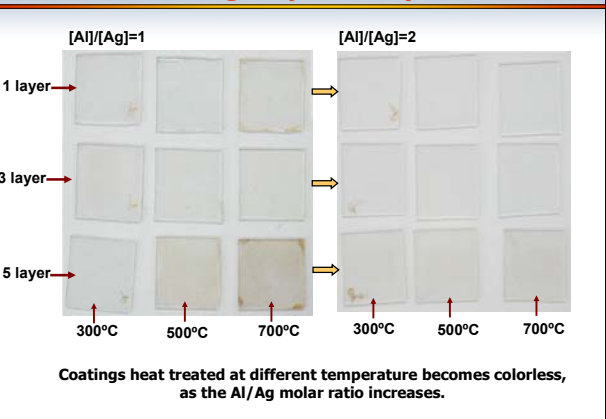
Al-modified Coating Properties: XRD



Al-modified Coating Properties: Optical



Al-modified Coating Properties: Optical



Al-modified vs. Unmodified Coatings: Optical

Chemical state of the silver is different

Unmodified coating: Yellow

Al-modified coating: transparent

$\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$

$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0 + e^- \quad (T > 350^\circ\text{C})$

$\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Free silver ions can be thermally reduced; leading to formation of silver nanoparticles in silica network

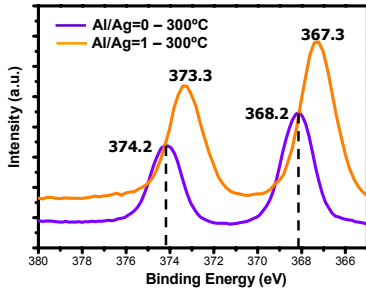
Negative charge of the AlO₄ tetrahedra must be compensated by Ag⁺ ion. So, Silver ion is localized with AlO₄⁻ tetrahedra

Silver:
As metallic Ag⁰ colliods

Silver:
As Ag⁺ ion

Microstructural development: Silver particles

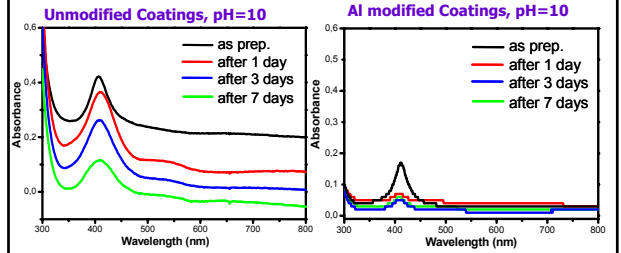
Ag $3d_{5/2}$ peaks shifts through lower binding energies with increasing Al/Ag molar ratio \rightarrow IONIC STATE SILVER (Ag^+ and Ag^{2+})



Ag^0 368.2 eV
 Ag^+ 367.8 eV
 Ag^{2+} 367.4 eV

Hammond J.S., Gaarenstroom S.W., Winograd N, Anal. Chem. 47, 2194 (1975).

Chemical durability tests of coatings with Al/Ag=0 and 1



□ AlO_4^- - Ag^+ complex formation improves the chemical durability of silver under basic pH conditions.

□ Leaching of silver occurs only by exchange mechanism of H_3O^+ and Ag^+ .

Conclusions

- Silver-doped silica coatings can be deposited on glass, in a uniform and continuous form by controlling the drying conditions and by the number of coating layers.
- Size and chemical state of silver strongly depends on calcination temperature, leading to thermal reduction of Ag^+ to Ag^0 and coloration.
 - Both silver clusters and nanoparticles form at relatively low calcination temperatures ($T < 300^\circ C$); where silver clusters dissolve or migrate into the bulk of the coating with increasing calcination temperature.
 - Silver mostly stays in the metallic form, with partial oxidation to AgO and Ag_2O at calcination temperatures higher than $500^\circ C$.
- Transparent coatings can be formed by addition of aluminum, where $[AlO_4]^-$ keeps silver in ionic form in the calcination range of $300-700^\circ C$.

Acknowledgement

This work has been supported by:

- The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) through Research Grant 106M061, and TUBITAK-2224.
- METU-OYP Program.

Editorial Manager(tm) for Journal of Sol-Gel Science and Technology
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Effect of calcination on microstructure and antibacterial activity of silver containing silica coatings

Article Type: Original Paper

Keywords: Antibacterial, silver nanoparticle, silica, sol-gel

Corresponding Author: Dr. Caner Durucan, PhD

Corresponding Author's Institution: Middle East Technical University

First Author: Caner Durucan, PhD

Order of Authors: Caner Durucan, PhD; Betul Akkopru

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Effect of calcination on microstructure and antibacterial activity of silver containing silica coatings

Caner Durucan*, Betul Akkopru
Department of Metallurgical and Materials Engineering
Middle East Technical University
06531, Ankara, TURKEY

**To whom all correspondence should be addressed.*

e-mail : cdurucan@metu.edu.tr

phone : +90 (312) 210-5840

fax : +90 (312) 210-2518

Abstract

Silver containing multilayered silica films were deposited on glass substrates using a sol-gel process and calcined in ambient atmosphere at different temperatures in the range of 100-700 °C. The structural characteristics of the multilayered sol-gel silica coatings are reported. The coatings were characterized using SEM, X-ray diffraction, Uv-visible and x-ray photoelectron spectroscopy and AFM. Antibacterial activity of the coatings are determined against Staphylococcus Aureus with disk diffusion assays and related to size and physical distribution of silver nanoparticles in the silica matrix as a function of calcination temperature. A high level of antibacterial activity was exhibited by the coatings calcined at temperatures 300 °C or lower allowing accommodation of more silver on the surface. Silver diffusion into bulk after calcination at higher temperatures resulted in loss of antibacterial activity.

Keywords: *Antibacterial, silver nanoparticle, silica, sol-gel*

1. Introduction

Silver nanoparticle embedded glasses or composites have been proposed for various applications such as colored glasses [1-3], catalysts, [4-6], sensors [7], and substrates for surface enhanced raman spectroscopy (SERS) [8-11]. Silver doped glassy materials and ceramics are also promising candidates as antibacterial material evident by the available literature [12-16]. Among various biocides, silver has been long known as an effective antibacterial agent [17-18]. Several studies explain the inhibitory effect of silver against bacteria. It is generally believed that silver in the ionic state associates with the functional groups of enzymes on the bacterial cell wall and inactivating cellular activities such as nutrition, replication and leading to death of the bacteria [19-20]. Silver is also effective on a broad spectrum of bacterial organisms and nontoxic to human cells. Thus, one frequently used approach to prepare antibacterial materials is incorporate silver in various polymer or inorganic matrices. In this respect, silver embedded silica powders or coatings offer unique merits compared to their organic counterparts due their high chemical and environmental durability, heat resistance and long term high antibacterial activity.

Alternative to some other processing techniques such as melt quenching, ion implantation, sputtering, and ion exchange one easy way of preparing silver doped coatings on glass or silica substrates is the sol-gel route. This can be achieved by dissolving silver salts in the sol and subsequent reduction of Ag^+ to metallic particles by using a reducing agent [21, 22], UV or gamma ways [23, 24], or by thermal treatment in reducing atmosphere [25-27]. For sol-gel derived, silver nanoparticle doped silica coatings, most work has been dedicated on exploring of metallic silver formation mechanism during thermal densification, while the number of investigations on direct correlation of antibacterial activity with structural and chemical changes of the coating surface due thermal treatment is yet quite limited [15, 28].

In the present study, we report preparation of silver containing silica-based sol-gel coatings on soda-lime glass substrates. Processing parameters for achieving complete and uniform coverage on glass has been established. Effect of drying conditions and post coating calcination temperature on thin film formation and microstructure have been investigated in detail. Special emphasis is given to identify a possible correlation between the calcination treatment and physical/chemical state of the coating and silver using surface sensitive analytical techniques such as XPS and AFM. An additional specific objective was to determine changes in antibacterial activity as a result structural and chemical changes of the coating surface with calcination.

2. Experimental procedure and methods

2.1 Processing/preparation of samples

Coating solutions consisted of tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich), silver nitrate (AgNO_3 , Aldrich), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck), DI water and nitric acid (HNO_3 , Merck). The molar ratio of $\text{TEOS}:\text{AgNO}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ was 1:0.015:2:8:0.015. Two solutions were mixed to prepare the final coating solution. First, 0.14 g AgNO_3 was dissolved in 5.60 mL DI water and then 0.4 mL of 0.1 M HNO_3 and 2 mL ethanol were added to this solution. The solution was stirred for 20 min. The second solution was prepared by dissolving 9 mL of TEOS in 2.7 mL ethanol by stirring for 20 min. Then the first solution was slowly added into the TEOS-ethanol solution under stirring. Following the addition the final aqueous mixture was further

1
2
3
4 stirred for 100 min at 25 °C. The pH value was recorded as 2.5. The clear aqueous sol was left to age for 3 days
5 prior to coating.
6

7
8 Coating was carried out by using a spin coater (Laurell WS-400B-6NPP-LITE). Soda-lime-silica glass
9 microslides were used as the substrate. Prior to the coating, the glass slides were subjected to cleaning
10 pretreatment. Glass microslides were first immersed into 0.1 M NaOH at 70 °C and then 0.1 M HCl solutions for
11 15 min. Rinsing with DI water was performed between these steps and glass pieces were then blow dried.
12 Following cleaning treatment glass slides were cut into 2.5×2.5 cm size pieces. For each spinning application, 1
13 mL of coating solution was deposited on the pre-cleaned glass substrate with the help of disposable transfer
14 pipette. Coatings were then formed by a two-step spinning operation. Initially the spin rate was 2300 rpm for a
15 time span of 55 s, then the spin rate was decreased to 750 rpm for the following 30 s. Resultant samples were
16 dried by open air drying at room temperature for 6 h or by 1.5 min warm air blowing at 70 °C. After this initial
17 drying process, transparent light brown films were obtained. Some substrates were exposed to multiple coating
18 processes, after applying each coating layer, the same drying treatment was applied. All films were then exposed
19 to a final drying treatment at 100 °C for 1 h. This fully dried condition is termed as “as-prepared” condition in
20 the rest of the work. Additionally, some samples were calcined at 300 °C, 500 °C, and 700 °C for 2 h following
21 the final drying treatment. Calcined samples were cooled down to room temperature by natural cooling in the
22 furnace.
23
24
25
26
27
28
29

30 31 **2.2 Materials characterization**

32 X-ray diffraction analyses of the samples were performed using a Rigaku D/Max-2000 PC x-ray diffractometer.
33 X-ray source was Ni-filtered CuK α radiation. The X-ray source operating voltage was 40 kV and the scan rate
34 was 2°/min.
35
36
37

38 The visual examination of the coating morphology and coverage were performed by using JSM-6400 model
39 SEM operated at 20 kV. EDX analyses were performed for chemical identification. All EDX spectra were
40 obtained from a selected area at 50X at the center of the samples. EDX analyses of the films were recorded
41 between 0 and 10 keV range.
42
43
44

45 The optical absorbance of the film products were recorded in the wavelength range of 300–800 nm using an
46 ultraviolet-visible diffusive reflection spectrometer (Varian Bio 100 model). Background contribution was
47 evaluated by using a pre-cleaned glass microslide reference.
48
49
50

51 The surface compositions of coatings were analyzed with a SPECS ESCA x-ray photoelectron spectrometer with
52 Mg/Al dual anode system employing MgK α at 20 mA anode current with an electron accelerating voltage of 10
53 kV with a pass energy of 48 eV, and a step size of 0.2 eV. Quantitative surface compositions were determined
54 for all samples from high resolution scans of the O 1s, Si 2p, Na KLL, Ca 2p and Ag 3d spectral regions.
55 Elemental sensitivity factors used for quantification were determined with the use of internal standards and
56 atomic composition estimated using SpecsLab software. The binding energy was referenced to the C 1s line at
57 284.5 eV and charge corrections were performed accordingly.
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 Coating surfaces were imaged, and height, amplitude and phase mode images were obtained with a Veeco
5 Nanoscope V atomic force microscope in Tapping Mode using a silicon sharpened tip (nominal tip radius of 5–
6 10 nm) at a scan rate of 1 Hz. Multiple scans of 1×1 μm and 250×250 nm size were collected at different
7 locations on the surface in order to ensure representative images.
8
9

10 **2.3 Antibacterial activity measurements**

11 The antibacterial activity of the films was measured by the disk diffusion assay method and a gram-positive
12 bacteria *Staphylococcus Aureus* was used as the indicator microorganism. All disk and materials were sterilized
13 in an autoclave before the experiments. The *first* task during antibacterial tests was preparation of the agar plate.
14 Two different agar types were used. The first, a blood agar, provides an environment for effective nutrition and
15 high multiplication of the bacteria during preparation of test culture. The second, a Muller-Hinton agar, was used
16 as a seeding environment of the bacteria culture during the long term exposure of coated sampled to bacteria.
17 For preparation of the agar plate, first 40 g agar and 1 L of DI water were mixed to obtain homogenous solution
18 and it was kept at 120 °C and 3 atm pressure for 30 min in autoclave. Following autoclave treatment, solution
19 containing agar colloids, was left for cooling to 50 °C. After reaching this temperature, agar-DI water solution
20 mixture was poured into sterilized polystyrene petri dishes and the mixture was kept at 4 °C in a refrigerator after
21 holding it at room temperature for 2-3 h. The *second* task of the antibacterial test was the preparation of bacteria
22 culture. Bacteria which had been frozen at -80 °C, was kept at 37 °C for 1 day for colony dissociation. Following
23 this process, the bacteria medium was seeded in petri dishes containing the blood agar. Then, they were
24 incubated at 37 °C for 48 h to support multiplication. The final task was long term contact with the bacterial
25 colonies and coating of the test samples. For this purpose, bacteria colonies which were initially multiplied in
26 blood agar were transferred on a Muller-Hinton agar by spreading with cultiplast. Then coated glass samples
27 (1.25×1.25 cm in size) were put face down on the bacteria-seeded agar plate to generate a definite contact with
28 the bacteria-seeded agar and the coated surface. Uncoated glass substrate and an antibiotic pellet (CIP, Cipoxin)
29 were used as control samples in all antibacterial tests. After 24 h of incubation at 37 °C the widths of the
30 inhibition zones around the samples were measured and related to antibacterial performance.
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42

43 **3. Results**

44 **3.1 Coating morphology and microstructure**

45 The SEM micrographs in Figure 1 clearly exhibit the effect of drying process on film formation behavior and on
46 coating coverage. The films exposed to open air drying treatment were severely cracked and peeled off from the
47 glass surface. The films formed by warm air drying on the other hand had better coverage/ spreading on glass
48 substrate and exhibited relatively less micro cracking. When deposited as single layers (approximately 750 nm
49 thick) all films exhibit micro cracking to some extent depending on the drying conditions, which is more severe
50 in the case of air drying. However, a firm film build up can be achieved in the case of multilayered, warm air
51 dried coatings. The EDX spectra shown in Figure 2 shows how the surface coverage is affected by multilayer
52 coating application. These EDX spectra are for the surface of the coatings in as-prepared condition with identical
53 processing history and with different number of coating layers. For a single layer coating, some uncoated bare
54 glass regions are still present and Na/Si atomic ratio was found as 14.3 from EDX based chemical analysis. This
55 ratio representing the amount glass components contributing the EDX chemical analysis from the underlying
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 soda-lime-silica substrate decreases to 7.3 for a double-, and to zero for three-layered coatings, respectively. For
5 multilayered coatings the surface becomes overflowed with coating material, resulting in a more dense coverage,
6 in continuous film form. Throughout the rest of this manuscript the three-layered films formed by warm air
7 drying, resulting in acceptable film formation, will be considered the standard coating and further investigated
8 for microstructural and functional properties.
9

10 11 12 **3.2 XRD analyses**

13 Figure 3 shows the XRD patterns of the three-layered coatings in as-prepared condition and after different heat
14 treatments at 300 °C, 500 °C, 700 °C. For the as-prepared sample only a broad peak representing the amorphous
15 silica network is present. No other peaks including any peak for a silver and crystalline silica phases are present.
16 Calcination at 300 °C leads to formation of a new peak located at $2\theta=38^\circ$ which is for metallic silver (JCPDS
17 card no 4-0783). The intensity of this silver diffraction peak increases for the samples calcined at 500 °C and 700
18 °C. In addition, after heat treatment at 700 °C, the second peak related with metallic silver formation located at
19 $2\theta=45^\circ$ can be seen. Sol-gel derived silica matrix remained amorphous even after heat treatment at 700 °C.
20
21
22
23
24

25 **3.3 Optical properties**

26 The optical properties of the silver doped silica coatings are shown in Figure 4. Figure 4 presents the absorption
27 spectra for the three-layered sample in as-prepared condition and for the coatings calcined at 300 °C, 500 °C and
28 700 °C. In as-prepared condition the spectra does not reveal a distinct absorption, but displays only very broad
29 band in the visible range. The spectra of the 300 °C calcined sample exhibits a relatively broad absorption band
30 at 450 nm attributed to the silver particles. This broad band centering at around 450 nm shows a red shift from
31 the surface plasmon resonance (SPR) peak of silver at 412 nm [29, 30]. This spectra also consists of a small
32 broad absorption band, that appears as a shoulder at around 350 nm, assigned for the atomic silver clusters [31-
33 33]. Further increase in the annealing temperature to 500 °C leads to disappearance of the small band at 350 nm.
34 The SPR peak has a well defined shape located at around 412 nm. However, calcination treatment at 500 °C
35 drastically decreased the intensity of SPR peak of silver. After heat treatment at 700 °C, the SPR peak of silver
36 was still present located at 412 nm with noticeable increase in intensity and became narrower.
37
38
39
40
41
42
43

44 The physical appearance (color) of the coating also changes with calcination temperature as shown by the
45 pictures provided as an inset in Figure 4. In as-prepared condition the coatings were light brownish and had a
46 transparent appearance. The film becomes pale yellow after calcination at 300 °C. After calcination at 500 °C,
47 accompanied by lower SPR absorption band intensity the yellowish color of the film vanished and the film
48 became clear and almost fully transparent. However, the change in color of the film is reversible and turns back
49 to yellow after calcination at 700 °C.
50
51
52
53

54 **3.4 Surface chemical analyses**

55 XPS analyses showed the presence of elements such as adventitious C, Si, O and Ag, Na, Ca in some cases. XPS
56 results are represented by Figure 5 and Figure 6. Figure 5 show the survey analyses spectra of the three-layered
57 coatings in as-deposited, as-prepared, and after calcination at different temperatures. The details and important
58 remarks about the survey analyses are emphasized by the regional spectra of selected elements as shown in
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 Figure 6. Table I summarizes the surface chemical compositions determined from quantitative analyses of the
5 high resolution regional scans.
6

7
8 The influence of calcination temperature in presence of silver on the coating surface and its chemical state are
9 given by Figure 6a. Figure 6a presents the Ag 3d region of the spectra obtained by high resolution scans of three-
10 layered coatings in as-deposited, as-prepared condition and after calcination at 300 °C, 500 °C and 700 °C. The
11 peaks centering at around 367.9 eV and 374 eV are assigned for Ag 3d_{5/2} and Ag 3d_{3/2}, respectively. Silver is
12 present on the film surface for as-deposited, for as-prepared and for 300 °C calcined samples. Surface silver
13 content decreases as the heat treatment temperature increases. The intensity of doublet Ag 3d peaks drastically
14 decreases after calcination at 500 °C. No silver peak was detected during the high resolution scans for the sample
15 calcined at 700 °C. In as-deposited condition, the silver amount on the surface was found as 8.9 at.% and it
16 decreased to 7.1 at.%, 6.8 at.% and 0.1 at.% after heat treatment at 100 °C, 300 °C and 500 °C, respectively. On
17 the other hand, higher calcination temperature resulted in a gradual increase in sodium and calcium amount. In
18 as-deposited and as-prepared condition no sodium or calcium peak was observed as shown in Figure 6b. Heat
19 treatment at 300 °C leads to appearance of the sodium Na KLL peaks. Sodium content (in at.%) for this
20 temperature was found as 13.3 and it increased to 16.7 then to 19 after heat treatment at 500 °C and 700 °C,
21 respectively. Calcium peaks (2p) in the XPS high resolution scans similarly were detected for 500 °C and 700 °C
22 calcined samples (Figure 6c). Calcium amount (at.%) for the sample calcined at 500 °C was found as 0.3 and it
23 increased to 0.4 after heat treatment at 700 °C.
24
25
26
27
28
29
30
31

32 The change in the chemical state of silver as a function of calcination temperature was also determined from the
33 variations in binding energies. The binding energy and position of Ag 3d peaks change with calcination
34 temperature. Table 2 presents the doublet Ag 3d peak positions for as-deposited and as-prepared conditions and
35 calcination treatments at different temperatures. As shown in Table 2, the peak position of Ag 3d_{3/2} for the as-
36 deposited condition is at 374.22 eV, shifting gradually to lower binding energies with increasing temperature,
37 reaching a value of 373.10 eV for the 500 °C calcined sample. Similarly, Ag 3d_{5/2} peak position is at 368.18 eV
38 for as-deposited prepared films and it changes to 367.98 with increase in calcination temperature to 500 °C. The
39 binding energy change and related peak position shifts in XPS spectrum suggest that the chemical state of silver
40 changes during thermal treatment.
41
42
43
44

45 46 47 **3.5 Surface morphology**

48 Figure 7 shows representative images of the coating surfaces for three-layered films calcined at 300 °C and 500
49 °C as observed by tapping mode AFM studies. Both the height images and phase mode images are shown. The
50 general surface morphology as examined by height mode images reflects the three dimensional appearance of
51 sol-gel derived silica coating and does not change with calcination temperature; as the height images follow
52 similar topographical features. The phase image data on the other hand exhibits a clear distinction. AFM phase
53 mode can facilitate comparison of two surfaces where mechanical contrast can be obtained between glassy silica
54 and silver regions. The phase lag reflects the differences in stiffness between metallic and glassy phases,
55 providing a qualitative mapping of the mechanical properties of the surface. Randomly spreading bright spots
56 with an approximate average size of 3-35 nm can be seen on the 300 °C calcined surface, which is also
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 representative for as-prepared condition. These spots are comparably smaller for 500 °C calcined sample with an
5 approximate size in the range of 2-5 nm and cover a smaller portion of the surface compared to that for the 300
6 °C calcined surface. These bright spots in the phase mode AFM images are due to the localized differences in
7 mechanical interaction between the tip and the surface originating from chemical variation. In that respect, the
8 phase mode images provide information about the presence and distribution of silver particles implanted on the
9 surface of the silica matrix. AFM analyses suggest that the silver particles located on the surface strongly vanish
10 with increasing calcination temperature.
11
12
13

14 **3.6 Antibacterial activity**

15 Antibacterial performance of coatings as a function of calcination temperature and number of coating layers
16 were assessed by the disk diffusion assay against *Staphylococcus Aureus* and resultant diffusion inhibition zones.
17 The optical camera pictures in Figure 8 show the effect of calcination temperature on antibacterial performance
18 of three-layered coatings. These pictures show the interaction of silver-doped coated sample surface and bacteria
19 containing agar after 24 h. The white linear marks in these pictures are the bacterial colonies in/on the agar.
20 Antibacterial activity has been assessed from the changes in the regions bordering the coated samples and
21 bacteria-seeded agar. The presence and the size of the dark region around the sample free of linear formations is
22 the inhibition zone (reflecting the antibacterial activity). The as-prepared sample dried at 100 °C clearly shows a
23 remarkable antibacterial activity and the bacterial growth-free, 3-4 mm wide, inhibition zone can be clearly seen
24 around this sample. However the antibacterial activity gradually weakens with increasing calcination
25 temperature. After heat treatment at 300 °C, the size of the inhibition zone of the three-layered coating decreases
26 to a value less than 1 mm. For the samples calcined at 500 °C and 700 °C no clear inhibitory zone was observed
27 and bacterial growth occurs on/around the coated surface (i.e. coatings did not show antimicrobial activity).
28 Antibacterial activity was also revealed by the visual changes on the surface of the sample which makes contact
29 with the agar surface. The clear/transparent appearance of as-prepared and 300 °C calcined samples as shown by
30 Figure 8a and Figure 8b also implies effective termination of the bacterial growth for these samples. The sample
31 surfaces appear hazy for the coatings calcined at 500 °C and 700 °C due to deficient antibacterial action. Figure 9
32 shows the effect of coating layer number and antibacterial activity. The representative antibacterial activity test
33 photographs of single layered, three-layered, five-layered coatings calcined at 300 °C after 24 h are shown. It is
34 obvious that the antibacterial activity has improved greatly with increasing the number of coating layers. As
35 shown in Figure 9 the antibacterial activity of five-layered coating with wider inhibition zones are superior
36 compared to those of single-layered and three-layered coatings.
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48

49 **4. Discussion**

50 A number of processing parameters are found critical in obtaining crack free and uniform silver doped silica
51 coatings on soda-lime-silica glass substrates. As revealed by SEM and accompanying EDX analyses a neat
52 surface coverage can be obtained by multilayered coating applications and optimization of the drying conditions
53 of the metal alkoxide based aqueous sol. Open air drying at room temperature resulted in peeling of the coating
54 from the substrate surface. On the other hand, the films prepared under warm air blow drying showed better
55 coverage and no tendency toward cracking or peeling from the substrate. Although the mechanism is not clear,
56 open air drying treatment at room temperature for 6 h leads to complete evaporation of liquids such as ethanol
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 and water on the film surface leading to intensive surface tension during drying. This increase in surface tension,
5 which is not balanced with capillary forces, leads to formation of cracks and lift off of the film during long term
6 drying under ambient conditions. Films dried under warm air blowing treatment at 70 °C with much shorter
7 drying times stay in semi-gel state with limited liquid evaporation after each drying treatment, staying in contact
8 with the substrate and enabling application of the subsequent coating layer.
9

10
11
12 For the multilayered sol-gel films a series of analytical characterization performed have provided insights about
13 the formation of silver, as well as its size, chemical state, distribution and location within the silica matrix as a
14 function of calcination temperature. These factors eventually define the overall surface chemical properties that
15 essentially determining the antibacterial activity.
16
17

18
19 The presence of silver colloids in the silica matrix for calcined samples was confirmed initially by XRD
20 analyses. In the as-prepared state (dried 100 °C) coatings are completely amorphous. On the other hand, the
21 diffractograms of calcined samples treated at 300 °C or higher temperatures exhibited peaks for metallic silver
22 together with broad amorphous peak of silica. Presence of silver colloids after calcination was also recognized
23 by UV-Vis spectroscopy (surface plasmon absorption peaks) as well as by surface chemical analyses with XPS.
24 XPS confirmed presence of silver even in as-prepared condition. Absence of silver XRD peak for coatings in as-
25 prepared condition may be due the amorphous silica matrix with a very broad peak overlapping to some extent
26 with the silver peak which is in trace amount for detection by XRD. Therefore, missing silver peaks may be due
27 to the intrinsic limitation of XRD or due to limited formation or lack of silver colloids. Another critical
28 observation from XRD analyses is the increase in the intensity of the silver diffraction at higher calcination
29 temperatures. Thermally induced metallic silver colloid formation during preparation of silver nitrate containing
30 aqueous silica organic sols had been reported by other investigators [32, 34]. During calcination the silver nitrate
31 (AgNO_3) in the sol should decompose to form silver and nitrate ions, with the nitrate ions expelled in the form of
32 nitrogen gas, and thermally promoted spontaneous reduction of silver ions. There are various explanations for
33 the reduction mechanism of silver ions into metallic form. Reduction to metallic silver in the coatings can occur
34 by cation exchange process between Ag^+ and hydrolyzed silica sol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) leading to an autoreduction as
35 suggested by various investigators [32, 35-37] or by a spontaneous reduction from alcohol radicals that generate
36 during hydrolysis and condensation [38].
37
38
39
40
41
42
43
44
45

46
47 The optical absorption data of the sol-gel derived films calcined at different temperatures show the effect of
48 calcination temperature on silver colloid formation extent in silica films. Additionally, the spectral positions of
49 surface plasmon peaks can be interpreted and related to the size and distribution of the silver colloids effectively
50 changing with calcination temperature. Fully dried sample at 100 °C does not exhibit a well defined absorption
51 band that can be assigned to colloidal silver. For the films calcined at 300 °C UV-Vis spectra reveal a broad
52 surface plasmon resonance (SPR) absorption at around 450 nm with an absorption band at around 350 nm. The
53 broadness of the SPR peak implies a size distribution for silver particles. The presence of the additional band
54 also suggest presence of metallic silver in different sizes with this band assigned to atomic silver clusters which
55 are smaller than silver colloids dispersed in silica matrix [31,32]. The appearance of this low wavelength
56 shoulder can be also attributed to the morphology of silver particles associated with presence of oblate spheroid
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 particles [39,40]. In our case, the former possibility is thought to be the reason as the absorption bands due to
5 atomic silver disappear after calcination at 500 °C and only the absorption band due to surface plasmon
6 resonance of silver nanoparticles remains; suggesting elimination of atomic silver clusters by aggregation into
7 larger silver particles or undergoing some other chemical/physical change upon calcination at 500 °C.
8
9

10
11 The effect of increasing calcination temperature is different on these two silver entities with different sizes. For
12 the silver colloids, the blue shift in the peak position after calcination at 500 °C is associated with a narrower size
13 distribution. Further increase in calcination temperature to 700 °C resulted in higher intensity and relatively
14 smaller full width at half maximum (FWHM) of the SPR absorption band located at around 412 nm of stable
15 silver colloids. Both intensity increase and spectral position changes are indicative of an increase in size of silver
16 particles by diffusion controlled coalescence, as originally suggested by fundamental work from Kreibig and by
17 some other investigators as explained by mean free path effect [41, 42]. In agreement with our optical analyses
18 and some other works, increasing intensity of the silver diffraction peak during XRD analyses additionally
19 support growth of colloidal silver by increasing calcination temperature [42, 43].
20
21
22
23
24

25 The second group of silver entities, the atomic silver clusters with much smaller size undergo to chemical change
26 with an increase in calcination temperature. This is revealed by a thermochromic effect, where a series coloration
27 and bleaching events occur during calcination in the temperature range studied. A light yellowish color of the
28 silver containing silica calcined at 300 °C is indicative for metallic silver [14, 26, 32]. In our case the yellow
29 color vanishes after calcination at 500 °C. However, this discoloration effect is reversible and after calcination at
30 700 °C, the color again becomes dark yellow. This event have been reported in similar sol-gel systems and have
31 been attributed either aggregation and disaggregation of silver particles [44] or reduction/oxidation of silver
32 [26,32,45]. The optical change to transparency for our coatings by calcination in the temperature range 300 °C-
33 500 °C can be explained by size dependent oxidation of silver in air. Metallic silver is normally stable and not
34 oxidized in air above 200 °C. But large differences between a nanosized system and bulk can not be excluded.
35 Thermodynamic analyses for oxidation of Ag nanoparticles by taking surface energy and curvature effect into
36 account show the existence of critical particle size (at around 3 nm) below which the oxidation of silver is
37 possible in air at above 200 °C [46]. Accordingly, at 300 °C silver exhibits a size distribution, however silver
38 entities are mostly smaller than this critical size. Upon subsequent calcination at 500 °C, these small
39 nanoparticles oxidize giving rise to lost of the color. Similar findings on lost of color for Ag-containing silica
40 when silver is in ionic form are reported elsewhere [14]. In addition, according to XPS analyses conducted in our
41 study color bleaching seems to be related to oxidation of silver atomic clusters in the temperature higher than
42 300 °C, parallel to the results of some other investigators. [32, 47] The binding energy of Ag ($3d_{5/2}$) for Ag, AgO
43 and Ag₂O is determined as 368.2 eV, 367.8 eV and 367.4 eV, respectively in the literature [48, 49]. In our case
44 silver $3d_{5/2}$ binding energies were found as 368.13 and 367.98 eV, for samples calcined at 300 °C and 500 °C,
45 respectively. Lower binding energies reveal a mixed chemical state for silver present both in metallic form and
46 oxide form. Relatively lower binding energy for 500 °C calcined sample also qualitatively suggests that the
47 metallic state concentration is lower for the sample calcined at 500 °C. Further annealing at 700 °C promotes
48 yellow color given to presence of metallic silver. It is known that at high temperatures metal oxides are reduced
49 to metals if the kinetic consideration are satisfied, as the redox equilibrium tends to move to reduction side as the
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 temperature rises [50]. Therefore, Ag_xO_y particles, in turn, decompose and form silver nanoparticles in air at
5 temperatures higher than 500 °C, resulting in enhanced SPR intensity.
6
7

8 Besides the change in size and chemical state of silver, another clear effect of increasing calcination temperature
9 is the stimulation of silver nanoparticle diffusion into the bulk of the coatings. XPS analyses clearly show
10 migration of silver nanoparticles from the surface into bulk. The amount of silver present on the surface of the
11 silica films drastically decreases after calcination at 500 °C. Diffusion of silver into the substrate during thermal
12 treatment has been also pointed out by RBS analyses by a number of different studies [28, 32]. Silver-sodium
13 interdiffusion similar to that reported for ion-exchanged sodium-silicate glasses has been proposed as possible
14 mechanism [47, 51]. The AFM analyses provided here also clearly demonstrates that the silver diffuses into the
15 substrate during calcination. The antibacterial activity was greatly influenced by calcination temperature-
16 governed change in the distribution of surface silver in silica films. Best antibacterial performance can be
17 attributed to fully dried sample in as-prepared condition, where silver clusters or ions are readily available on the
18 surface due to lack of diffusion into bulk of the coating. Coatings still exhibit reasonable antibacterial activity
19 upon calcination up to 300 °C. However, antibacterial performance greatly reduces with increasing calcination
20 temperature as silver starts to effectively migrate into deeper positions from the surface after 500 °C. For both
21 calcination treatments at 500 °C and 700 °C, no inhibitory zone was observed and bacterial growth actually
22 occurs on the coated surface. The optical and XRD analyses prove presence of the silver, therefore it is possible
23 to conclude that the silver nanoparticles are mostly embedded deep in the silica coating or within the glass
24 substrate after calcination at 500 °C. AFM studies as depicted by phase lag mode analyses revealing a qualitative
25 mapping of the surface also imply a reduced silver nanoparticle concentration at the surface after calcination at
26 500 °C. In summary, calcination treatment is required for better integration of the coating with the glass
27 substrate and hence improving the chemical durability. Thermal treatment at temperatures higher than 300 °C on
28 the other hand leads to degradation of antibacterial activity promoting interdiffusion of silver accumulated on the
29 surface and alkaline glass components such as sodium and calcium. Loss of antibacterial activity can be avoided
30 to some extent by increasing the thickness of the silver doped silica coating with limiting silver diffusion.
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41

42 **5. Conclusion**

43 Antibacterial silica thin films containing silver nanoparticles were synthesized by sol-gel on glass substrates. It
44 has been found that silver nanoparticles can be formed in sol-gel derived silica coatings, which exhibit a size
45 distribution and remain in close proximity of the surface in as-prepared condition and after calcination at
46 temperatures lower than 300 °C. Increasing calcination temperature leads to oxidation of small silver particles
47 around 500 °C and subsequent reduction to metallic silver at 700 °C, as revealed by reversible optical bleaching
48 and coloration. Thermally stable silver colloids with bigger size continuously grow with increasing calcination
49 temperature. Calcination higher than 500 °C also initiates migration of silver from the surface into the bulk of the
50 coating. The change in distribution of the silver by interdiffusion at high calcination temperatures leads to
51 deterioration and complete lost of the antibacterial activity.
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Acknowledgements

The authors would like to thank Feza Korkusuz and Nusret Taheri of METU Medical Center for their help in antibacterial tests. Financial support for this study was provided by TUBITAK Grant No 106M061. The authors acknowledge OYP Program at Middle East Technical University for supporting the graduate studies of BA. Useful discussions with Nathan P. Mellott are also appreciated.

References

1. Weyl WA (1951) Coloured Glasses. Society of Glass Technology, Sheffield
2. Armistead WH, Stookey SD (1964) Science 144:150
3. Tomonaga H, Morimoto T (2001) Thin Solid Films 392:355
4. Cao Y, Dai WL, Deng JF (2001) Mater Lett 50:12
5. Murphy CJ, Sau TK, Gole AM, Orendorff CJ, Gao J, Gou L, Hunyadi SE, Li TJ (2005) Phys Chem B 109:13857
6. Vaskelis A, Jagminiene A, Tamasauskaite-Tamasiunaite L, Juskenas R (2005) Electrochim Acta 50:4586
7. Xu J-Z, Zhang Y, Li G-X, Zhu J-J (2004) Mater Sci Eng C 24:833
8. Chumanov G, Sokolov K, Gregory BW, Cotton TM (1995) J Phys Chem 99:9466
9. Lee YH, Dai S, Young JP (1997) J Raman Spectrosc 28:635
11. Lucht S, Murphy T, Schmidt H, Kronfeldt H (2000) J Raman Spectrosc 31:1017
12. Kim TN, Feng QL, Kim JO, Wu J, Wang H, Chen GC, Cui FZ (1998) J Mater Sci:Mater Med 9:129
13. Toshikazu T (1999) Inorganic Mater 6:505
14. Kawashita M, Tsuneyama S, Miyaji F, Kokubo T, Kozuka H, Yamamoto K (2000) Biomaterials 21:393
15. Jeon H-J, Yi S-C, Oh S-G (2003) Biomaterials 24:4921
16. Blaker JJ, Nashat SN, Boccaccini AR (2004) Biomaterials 25:1319
17. Berger TJ, Spadaro JA, Chapin SE, Becker RO (1976) Antimicrob Agents Chemother 9:357
18. Grier N (1983) In: Block SS (ed) Disinfectants, sterilisation and preservations, 3rd edn. Lea and Febiger, Philadelphia
19. Clement JL, Jarrett PS (1994) Met-Based Drugs 1:467
20. Feng QL, Wu J, Chen GQ, Cui FZ, Kim TN, Kim JO (2000) J Biomed Mater Res 52:662
21. Creighton JA, Blatchford CG, Albrecht MG (1979) J Chem Soc Faraday Trans II 75:790
22. Lee PC, Meisel D (1982) J Phys Chem 86:3391
23. Huang HH, Ni XP, Loy GL, Chew CH, Tan KL, Loh FC, Deng JF, Xu GQ (1996) Langmuir 12:909
24. Abid JP, Wark AW, Brevet PF, Girault HH (2002) Chem Commun 7:792
25. De G, Tapfer L (1996) Appl Phys Lett 68:3820
26. Mennig M, Schmitt M, Schmidt H (1997) J Sol-Gel Sci Tech 8:1035
27. Carpenter JP, Lukehart CM, Milne SB, Henderson DO, Mu R (1997) Chem Mater 9:3164
28. Kokkoris M, Trapalis CC, Kossionides S, Vlastou R, Nsouli B, Grötzschel R, Spartalis S, Kordas G, Paradellis Th (2002) Nucl Instrum Methods B 188:67
29. Kreibig U, Vollmer M (1995) Optical Properties of Metal Clusters. Springer-Verlag, Berlin
30. Arnold GW, Borders JA (1997) J Appl Phys 48:1488
31. Ahmed AA, Allah EWA (1995) J Am Ceram Soc 78:2777

- 1
- 2
- 3
- 4 32. De G, Licciulli A, Massaro C, Tapfer L, Catalano M, Battaglin G, Meneghini C, Mazzoldi P (1996) *J Non-*
- 5 *Crys Solids* 194:225
- 6
- 7 33. Ameen KB, Rajasekharan T, Rajasekharan MV *J Non-Crys Solids* (2006) 352:737.
- 8
- 9 34. Hirsch A, Zastrow A (1992) *J Non-Crys Solids* 147:579
- 10
- 11 35. Allen LH, Matijević E (1971) *J Colloid Interf Sci.* 35:66
- 12
- 13 36. Bansal NP (1990) *J Am Ceram Soc* 73:2647
- 14
- 15 37. Kim YH, Lee DK, Cha HG, Kim CW, Kang YS (2007) *J Phys Chem C* 111:3629
- 16
- 17 38. Wu P-W, Dunn B, Doan V, Schwartz BJ, Yablonovitch E, Yamane M (2000) *J Sol-Gel Sci Tech* 19:249
- 18
- 19 39. Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC (2003) *J Phys Chem B* 107:668
- 20
- 21 40. Link S, El-Sayed MA (2000) *Int Rev Phys Chem* 19:409
- 22
- 23 41. Kreibitz U, Fragstein CV (1969) *Z Physik* 224:307
- 24
- 25 42. Tanahashi I, Yoshida M, Manabe Y, Tohda T (1995) *J Mater Res* 10:362
- 26
- 27 43. Epifani M, Giannini C, Tapfer L, Vasanelli L (2000) *J Am Ceram Soc* 83:2385
- 28
- 29 44. Ritzer B, Villegas MA, Fernandez Navarro JM (1997) *J Sol-Gel Sci Tech* 8:917
- 30
- 31 45. Mennig M, Endres K, Schmitt M, Schmidt H (1997) *J Non-Crys Solids* 218:373
- 32
- 33 46. Bi H, Cai W, Zhang L, Martin D, Trager F (2002) *Appl Phys Lett* 81:5222
- 34
- 35 47. Li W, Seal S, Megan E, Ramsdell J, Scammon K, Lelong G, Lachal L, Richardson KA (2003) *J Appl Phys*
- 36 93:9553.
- 37
- 38 48. Hammond JS, Gaarenstroom SW, Winograd N (1975) *Anal Chem* 47:2194
- 39
- 40 49. Gaarenstroom SW, Winograd N (1977) *J Chem Phys* 67:3500
- 41
- 42 50. Sakka S, Kozuka H (1998) *J Sol-Gel Sci Tech* 13:701
- 43
- 44 51. Messerschmidt B, McIntyre ML, Houde-Walter SN, Andre RR, Hseib CH (1997) *Opt Mater* 7:165
- 45
- 46
- 47
- 48
- 49
- 50
- 51
- 52
- 53
- 54
- 55
- 56
- 57
- 58
- 59
- 60
- 61
- 62
- 63
- 64
- 65

1
2
3
4 **Figure Captions**
5

6 **Fig. 1** SEM micrographs of silver containing silica coatings dried by open air drying at room temperature for 6 h
7 (top) and by warm air blowing at 70 °C (bottom). The images on the right hand side are higher magnification of
8 the same samples shown on the left hand side
9

10
11 **Fig. 2** EDX spectra of (a) single layer, (b) double-layered and (c) three-layered silver containing silica coatings
12 calcined at 300 °C. Note the decrease in the radiation intensity of sodium and calcium for multilayered coatings
13
14

15 **Fig. 3** X-ray diffraction patterns of silver containing silica coatings at different processing conditions
16
17

18 **Fig. 4** UV–Vis absorption spectra of silver containing silica coatings at different processing conditions. The
19 photographs in the inset show the color of the films after calcination at 300 °C, 500 °C and 700 °C (left to right).
20 Note that the yellow color vanishes for 500 °C calcined sample
21
22
23

24 **Fig. 5** Representative XPS survey spectra of the silver containing silica coatings at different processing
25 conditions. Surface composition differences among the samples are highlighted with the remarks indicating the
26 spectral regions of the major constituent elements
27
28

29 **Fig. 6** High resolution (a) Ag 3d (b) Na KLL and (c) Ca 2p spectra of the silver containing silica coatings at
30 different processing conditions (left to right: as-deposited, as-prepared, after calcination at 300 °C, 500 °C and
31 700 °C). Note that the interdiffusion of Ag and also glass components Na and Ca with increasing calcination
32 temperature
33
34
35

36 **Fig. 7** AFM imaging of silver containing silica coatings calcined at 300 °C and 500 °C under two tapping modes,
37 height (left) and phase lag (right). The height scale light to dark is 30 nm. The phase lag reflects the differences
38 in stiffness between silver and silica phases, providing a qualitative mapping of the mechanical properties of the
39 surface
40
41
42
43

44 **Fig. 8** Photographs of antibacterial test results against *Staphylococcus Aureus* after 24 h showing the antibacterial
45 activity of three-layered silver containing coatings in (a) as-prepared condition and after calcination (b) at 300
46 °C, (c) at 500 °C, and (d) at 700 °C
47
48
49

50 **Fig. 9** Photographs of antibacterial test results against *Staphylococcus Aureus* after 24 h showing the antibacterial
51 activity of (a) single layer, (b) three-layered and (c) five-layered silver containing silica coatings calcined at 300
52 °C
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Fig 1

[Click here to download high resolution image](#)

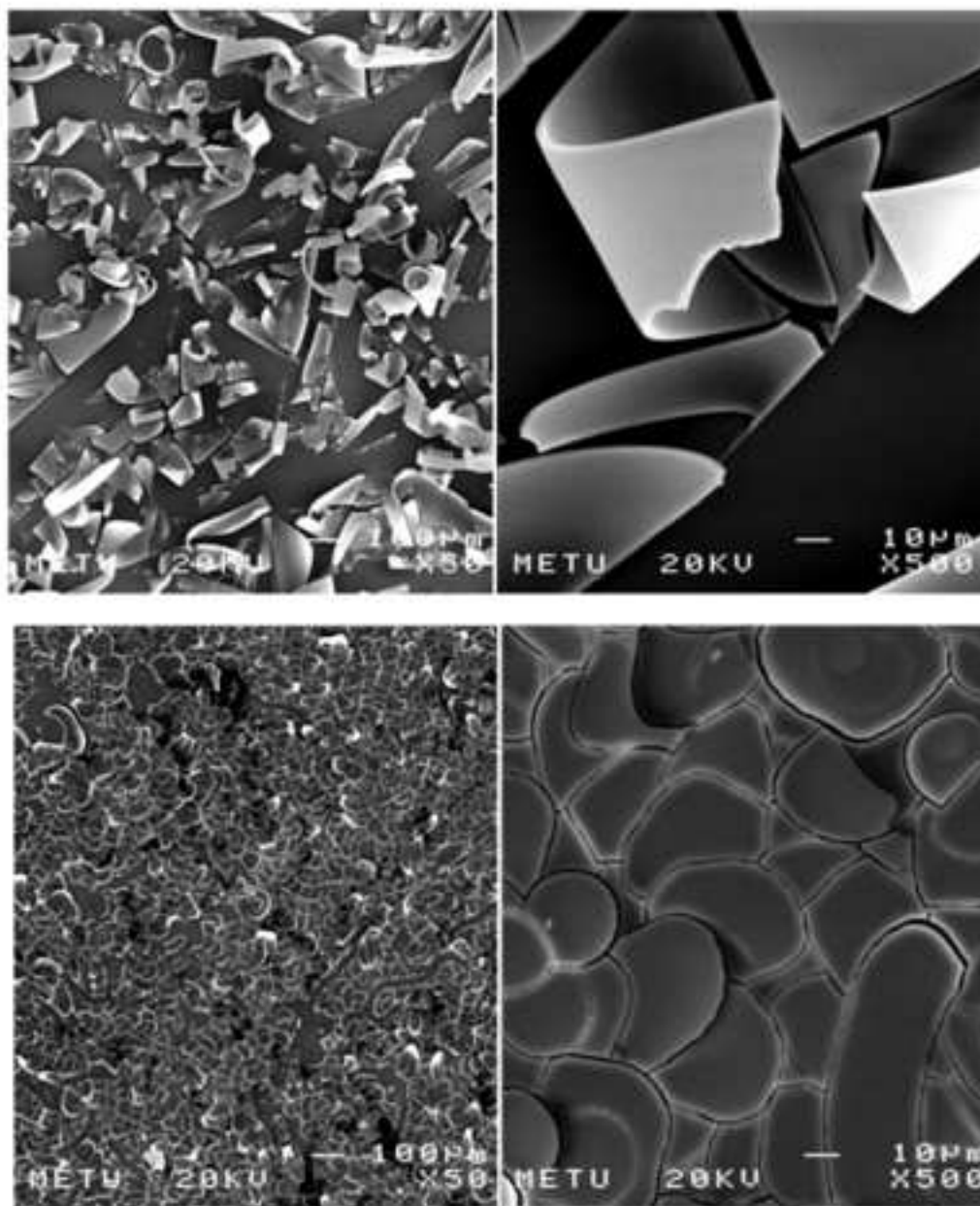


Fig 2

[Click here to download high resolution image](#)

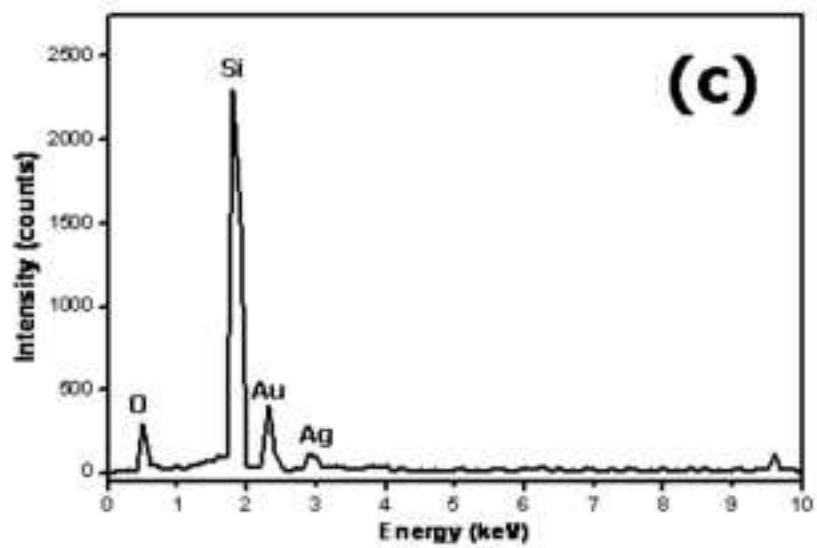
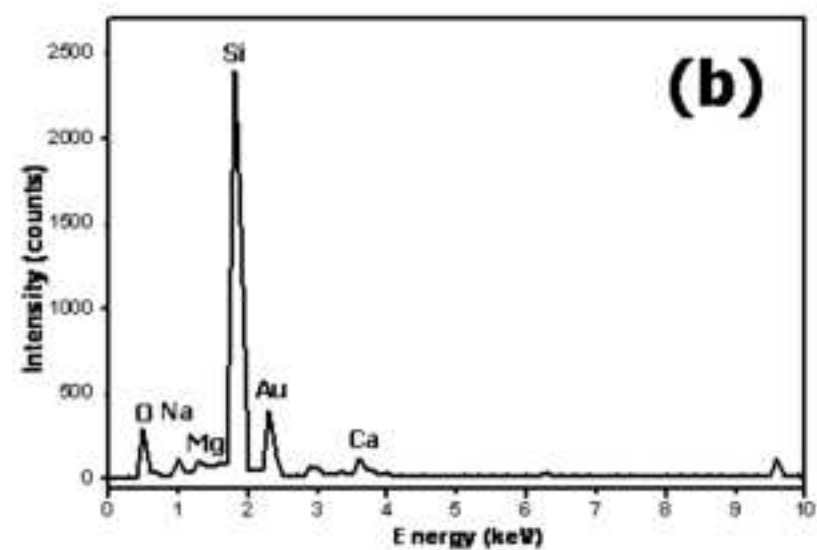
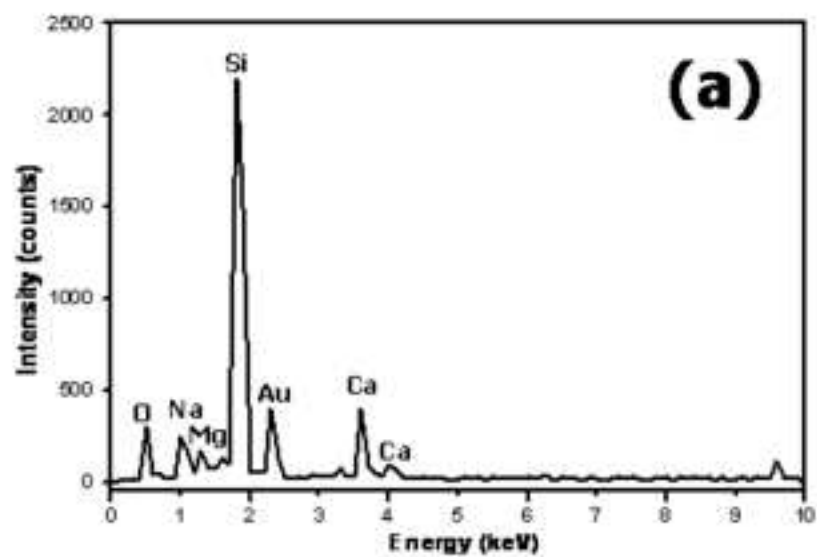


Fig 3
[Click here to download high resolution image](#)

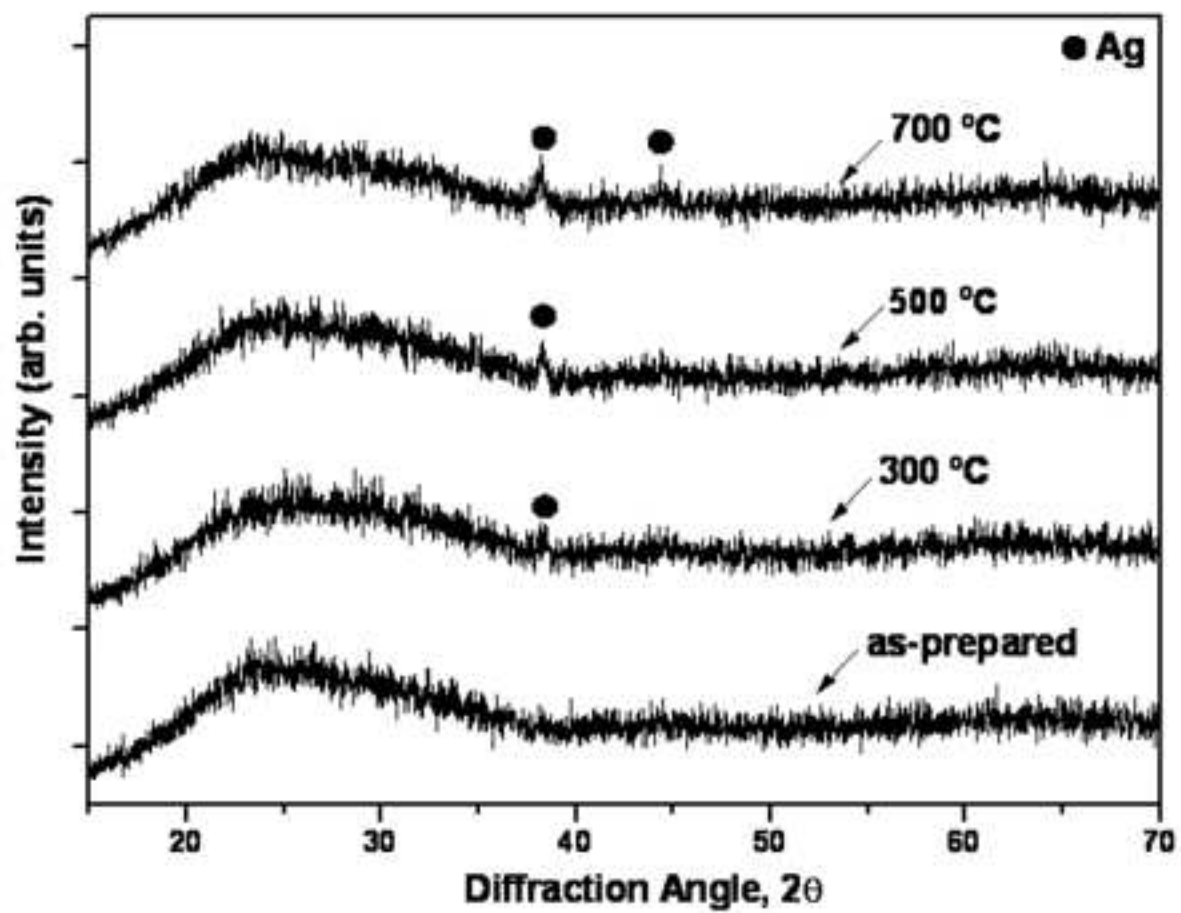


Fig 4

[Click here to download high resolution image](#)

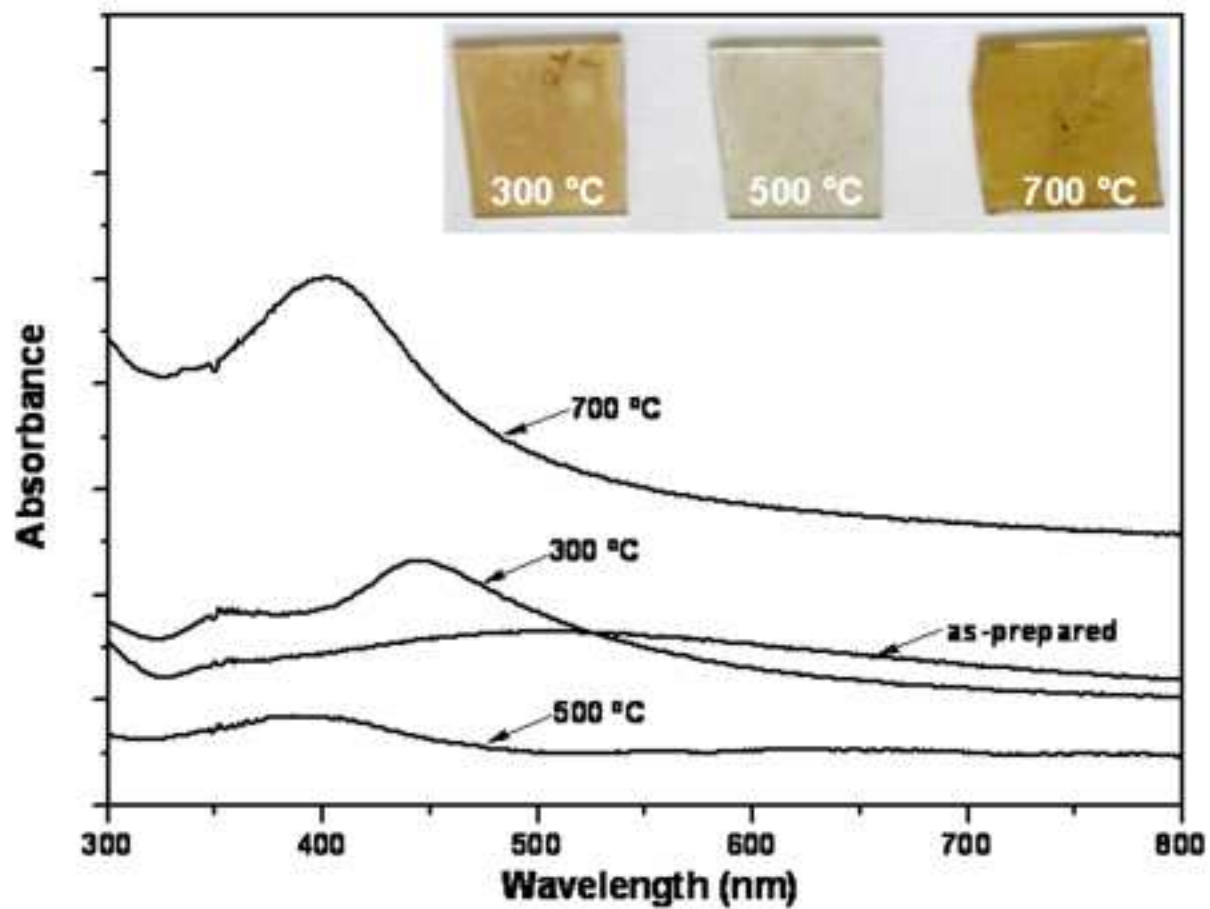


Fig 5

[Click here to download high resolution image](#)

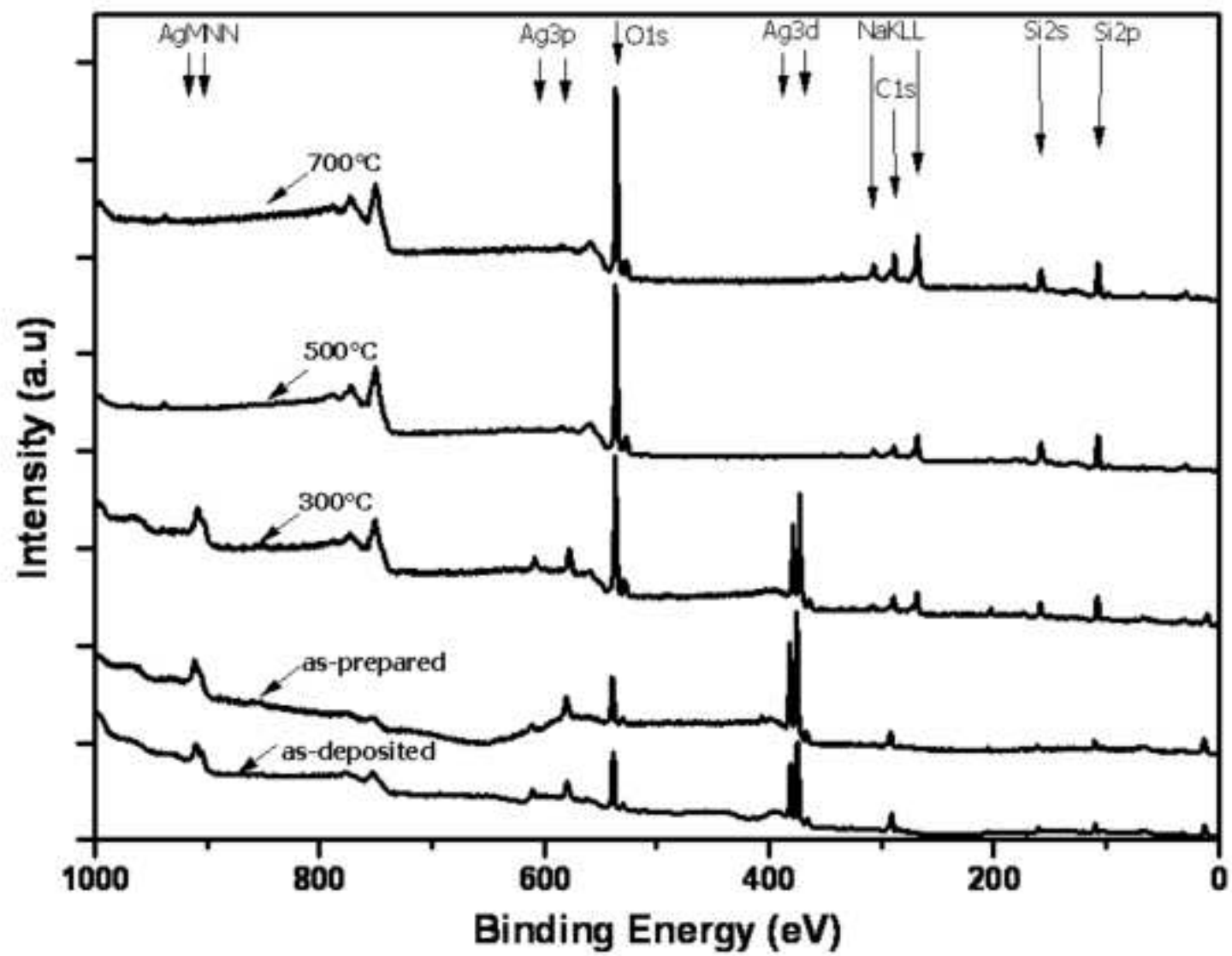
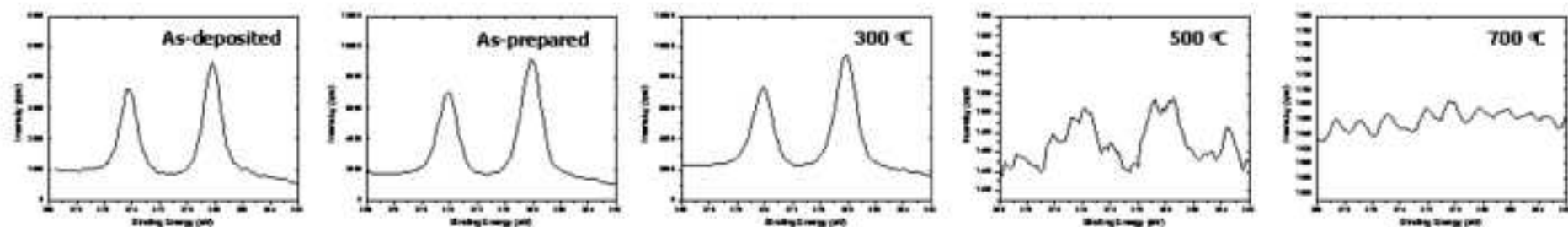
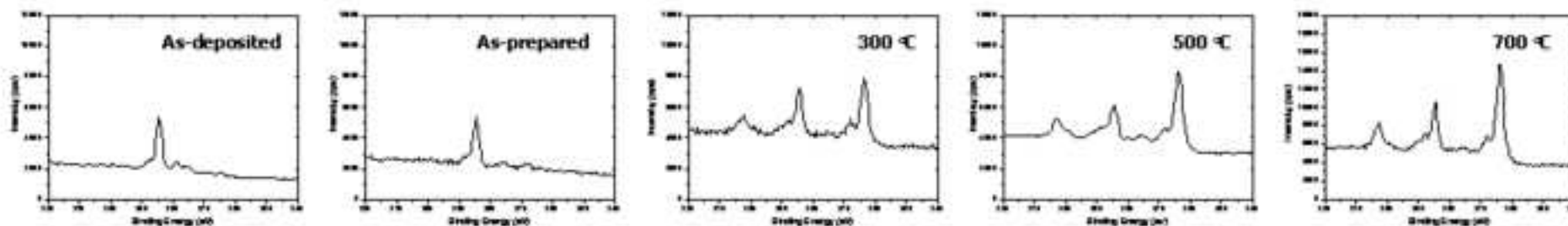


Fig 6

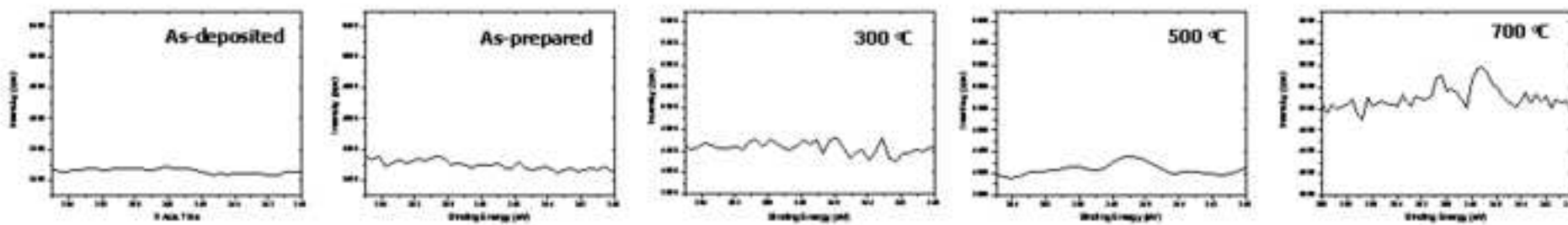
[Click here to download high resolution image](#)



(a) Ag 3d



(b) Na KLL



(c) Ca 2p

Fig 7

[Click here to download high resolution image](#)

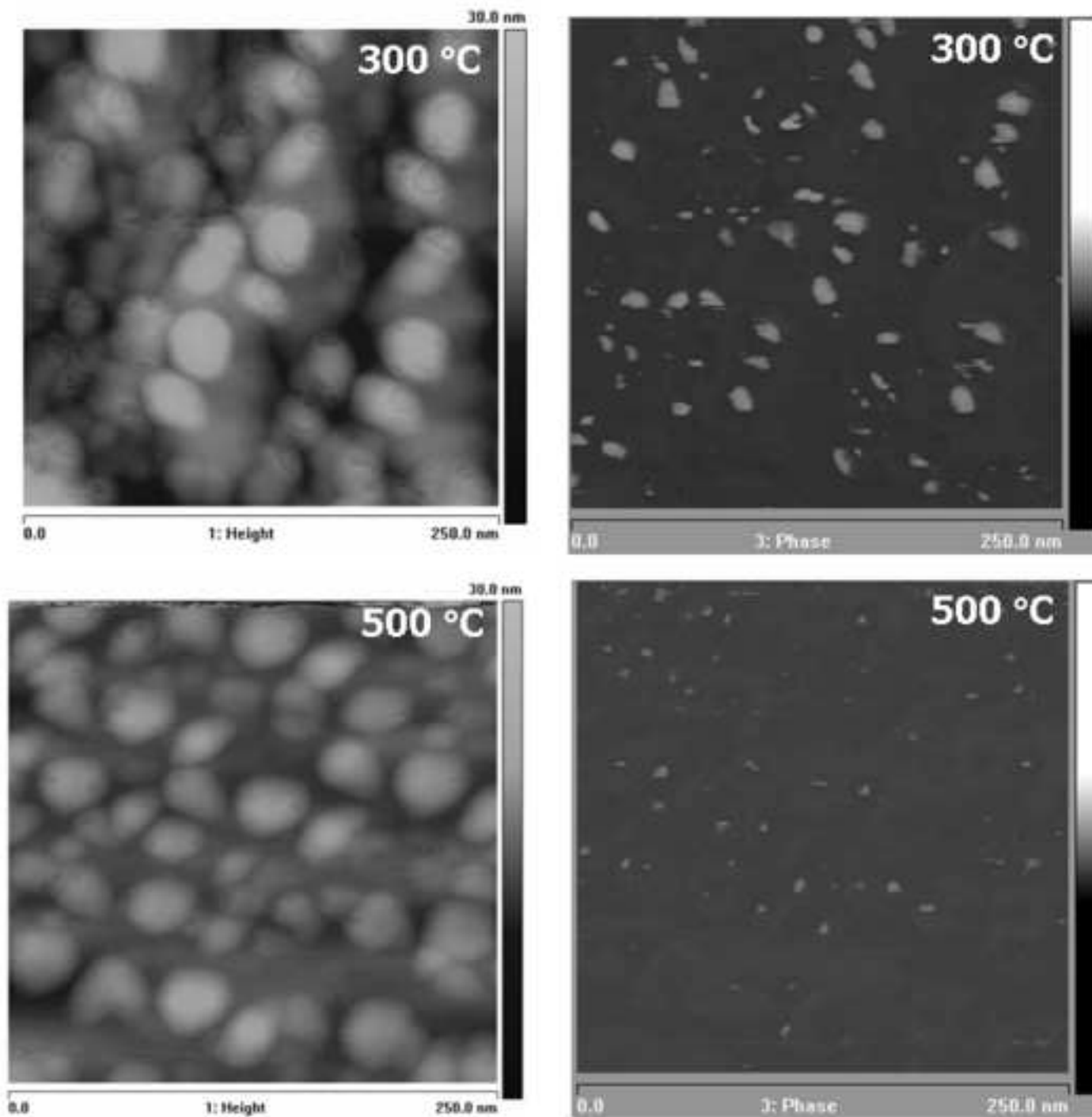


Fig 8
[Click here to download high resolution image](#)

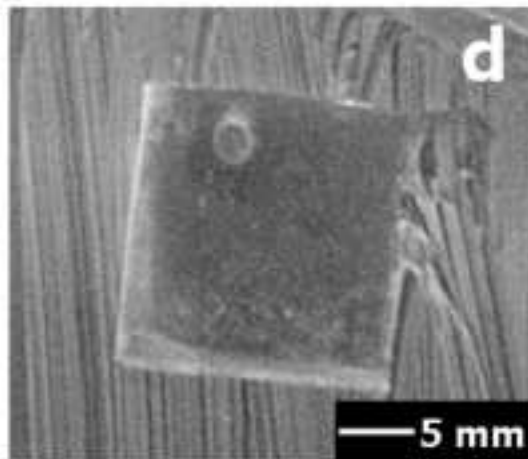
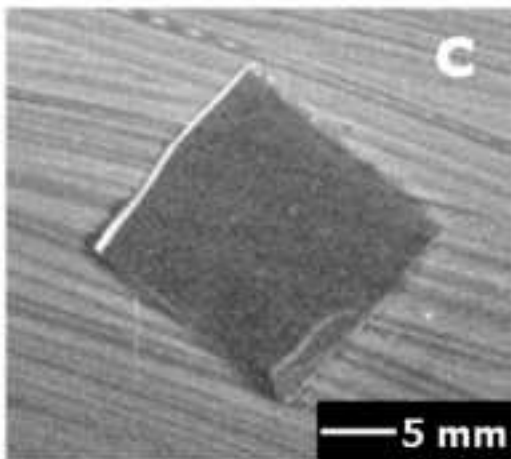
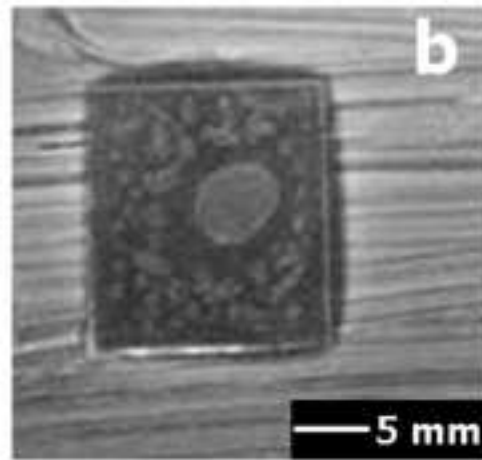
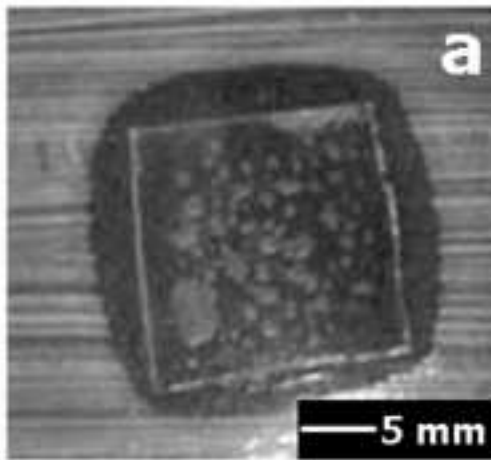


Fig 9

[Click here to download high resolution image](#)

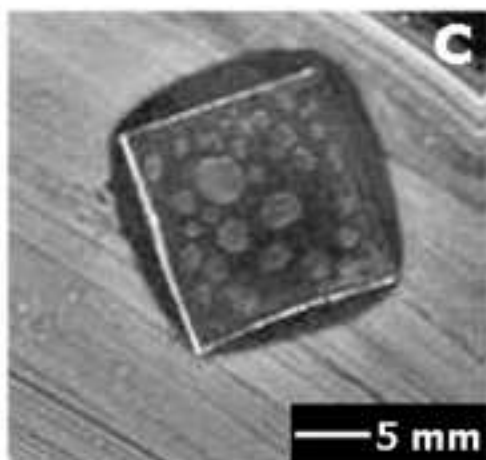
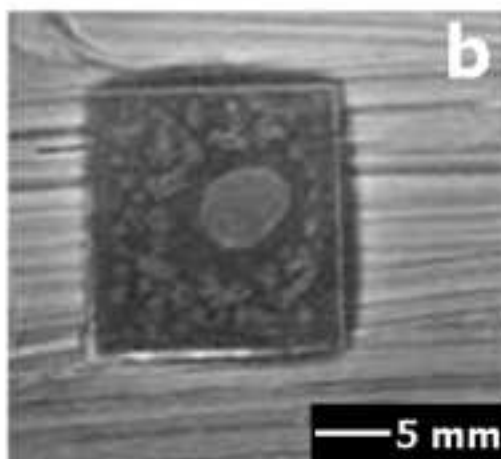
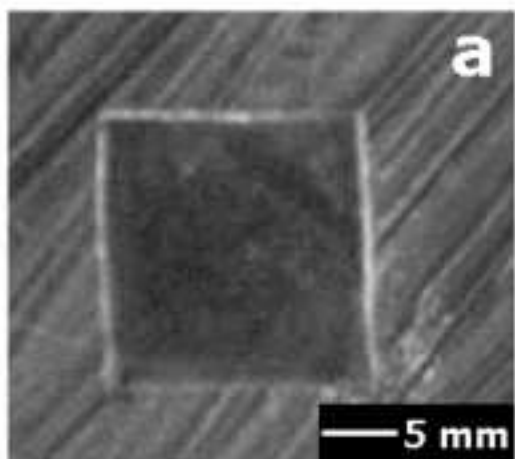


Table 1[Click here to download Table: Table 1.doc](#)

Table 1. Surface chemical composition of the silver containing silica coatings at different processing conditions as determined by XPS.

SAMPLE	C (at.%)	Si (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	Ag (at.%)	Ca (at.%)	O/ Si	Na/Si	Ag/Si	Ca/Si
as-deposited	30.3	15.1	50.7	-	8.9	-	3.35	0	0.60	0
as-prepared	29.2	12.4	44.6	-	7.1	-	3.60	0	0.57	0
calcined at 300°C	14.7	15.0	48.8	13.3	6.8	-	3.25	0.88	0.45	0
calcined at 500°C	11.1	17.5	53.1	16.7	0.1	0.3	3.03	0.95	0.006	0.017
calcined at 700°C	19.2	14.4	47.0	19	-	0.4	3.26	1.32	0	0.028

Table 2[Click here to download Table: Table 2.doc](#)

Table 2. Binding energies for Ag 3d_{3/2} and Ag 3d_{5/2} for silver containing silica coatings at different processing conditions.

SAMPLE	Ag 3d_{3/2}	Ag 3d_{5/2}
as-deposited	374.22	368.18
as-prepared	374.12	368.14
calcined at 300°C	374.13	368.13
calcined at 500°C	374.10	367.98
calcined at 700°C	n.a.	n.a.

n.a.: not available

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 106M061
Proje Başlığı: Sol-Jel Yöntemiyle Gümüş-Aşılanmış Silikat Esaslı Antibakteriyel Kaplamaların Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yürütücü: Yar. Doç. Dr. Caner DURUCAN Yardımcı Araştırmacı: Yar. Doç Dr. Arcan Fehmi DERİCİOĞLU Yarı zaman burslu Doktora Öğrencisi: Betül AKKÖPRÜ Yarı zaman burslu Yüksek Lisans Öğrencisi: Nusret Serhat ÜN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.08.2006-01.08.2008
Öz (en çok 70 kelime) Gümüş biyosit taşıyan silika esaslı antibakteriyel malzemelerin sol-jel metodu ile toz olarak sentezlenmesi ve cam, tekstil gibi yüzeylere kaplama olarak uygulanması için gerekli olan üretim süreçleri belirlenerek ve bu sistemlerde antibakteriyel aktiviteyi ve dayanımı belirleyen malzeme özellikleri deneysel çalışmalarla tanımlanmıştır.
Anahtar Kelimeler: antibakteriyel, gümüş, sol-jel, hibrit silikatlar, kimyasal dayanıklılık, biyofonksiyonel ince filmler
Projeden Yapılan Yayınlar: 1. B. Akköprü ve C. Durucan, "Preparation and microstructure of sol-gel derived silver doped silica" Journal of Sol-Gel Science and Technology, 43, 227-236, (2007). 2. B. Akköprü, N. S. Ün ve C. Durucan, "Flame retardant/antibacterial bi-functional coatings on textiles" In Proceedings for 3rd International Technical Textiles Congress, 301-309, Istanbul, Turkey, 2007. 3. B. Akköprü ve C. Durucan, "Effect of calcination on microstructure and antibacterial activity of silver containing silica coatings", Journal of Sol-Gel Science and Technology, <i>incelemede.</i>