ANTİBAKTERİYEL UYGULAMALAR İÇİN PAMUK KUMAŞLARDA ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME İLE Ag NANOPARÇACIKLARIN FOTODEPOZİSYONU

Büşra AYDEMİR

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBAKTERİYEL UYGULAMALAR İÇİN PAMUK KUMAŞLARDA ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME İLE Ag NANOPARÇACIKLARIN FOTODEPOZİSYONU

Büşra AYDEMİR YILMAZ
0000-0002-2096-7038

Dr. Öğretim Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ
0000-0002-8727-5829
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
BİYOMALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANTİBAKTERİYEL UYGULAMALAR İÇİN PAMUK KUMAŞLARDA ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME İLE Ag NANOPARÇACIKLARIN FOTODEPOZİSYONU

Büşra AYDEMİR YILMAZ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomalzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ

Bu çalışmada pamuk kumaş yüzeylerinde atomik katman biriktirme yöntemi ile ZnO ince filmler biriktirilmiştir. ZnO ince film ile kaplanan ve kaplama yapılmamış kumaş, cam ve quartz cam yüzeyler üzerinde güneş simülatörü altında fotodepozisyon yöntemi ile Ag nanoparçacıklar biriktirilmiş ve bu yüzeylerin antibakteriyel etkinlikleri incelenmiştir. Numunelerin optik özellikleri UV-Vis spektrofotometresi, yüzey morfolojileri FE-SEM, elemental analizleri ve kristal yapıları FT-IR ve XRD yöntemleri ile incelenmiştir. Antibakteriyel etkinlikleri kalitatif ve kantitatif olarak incelenmiştir. Yapılan antibakteriyel testler sonucunda ZnO+Ag ve Ag nanoparçacık kaplı kumaşlar üzerinde bakteri yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Ag NP'lerin bakteri ile temas ettiği anda hücresel metabolizmanın olumsuz etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: antibakteriyel, ALD (atomic layer deposition), gümüş nanoparçacıklar, fotodepozisyon.

ABSTRACT

MSc Thesis

PHOTODEPOSITION of Ag NANOPARTICLES on COTTON FABRICS ENABLED by ATOMIC LAYER DEPOSITION for ANTIBACTERIAL APPLICATIONS

Büşra AYDEMİR

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Biomaterials

Supervisor: Dr. Halil Ibrahim AKYILDIZ

In this study, ZnO thin films were deposited on cotton fabric surfaces by ALD method. Ag nanoparticles were deposited by photodeposition method on fabric, glass and quartz glass surfaces coated with ZnO thin film and uncoated. Then, the antibacterial activities of these surfaces were investigated. Optical properties, surface morphology, elemental analysis and crystal structures of the samples were investigated by UV-Vis spectrophotometer, FE-SEM, FT-IR and XRD methods, respectively. Their antibacterial activities were investigated qualitatively and quantitatively. As a result of the antibacterial tests, the growth of bacteria on ZnO+Ag and Ag nanoparticle coated fabrics decreased. When bacteria come into contact with Ag NPs, they adversely affect the cellular metabolism of bacteria.

Key words: Antibacterial, ALD, silver nanoparticles, photodeposition.

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans yolculuğum boyunca verdiği değerli destek ve rehberlik için danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Onun eşsiz tavsiyeleri, anlayışlı tartışmaları ve cömert yardımları, bu tezi yazmamda bana en büyük yardımcı oldu. Onun rehberliğinde olmak benim için büyük bir şanstı.

Tüm eğitim hayatım boyunca ve aldığım kararlarda desteğini her zaman hissettiren hayatım boyunca minnettar olacağım, saygı ve teşekkürü en çok hakeden babama, anneme, bana her türlü desteği sağlayan ve tecrübelerini benimle paylaşan ağabeyime ve hayatıma neşe katan minik yeğenlerime teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazma sürecimde beni en çok motive eden, desteğini esirgemeyen eşim Ömer Faruk YILMAZ' a anlayışı için teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarını esirgemeyen AKYILDIZ Araştırma Grubu çalışma arkadaşlarıma, uzakta olan ama desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda 218M275 ve OUAP(MH)-2018/7 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a ve BUÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Büşra AYDEMİR YILMAZ
19/01/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.. i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
1. GİRİŞ…… 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Atomik Katman Biriktirme Yöntemi 3
2.2. Atomik Katman Biriktirme Yönteminin Tekstil Malzemelerde Kullanımı 5
2.3. ALD'nin Fotokataliz ve Fotodepozisyon Uygulamaları 6
2.3.1. Fotokatalist Malzemeler 7
2.3.2 . Fotodepozisyon 8
2.4. Gümüş Nanoparçacıkların (Ag NP) Sentez Yöntemleri 10
2.5. Tekstilde Antibakteriyel Uygulamalar 12
2.5.1. Tekstilde Antibakteriyel Uygulamaların Önemi 13
2.5.2 . Ag NP'ler ile Antibakteriyel Uygulamalar 14
3. MATERYAL VE YÖNTEM 15
3.1. Materyal 15
3.2. Yöntem 15
3.2.1. Atomik Katman Biriktirme (AKB) 15
3.2.2. Fotodeposizyon ile Ag Nanopartiküller Sentezlenmesi 17
3.2.3. Karakterizasyon 17
3.2.4. UV-Visible Spektrometresi 19
3.2.5. Antibakteriyel Etkinlik Testleri 19
4. BULGULAR (BULGULAR ve TARTIŞMA) 22
4.1. FESEM Analizi Sonuçları 22
4.2. XRD Analizi Sonuçları 24
4.3. FT-IR Analizi Sonuçları 26
4.4. UV-Vis Sonuçları 27
4.5. Antibakteriyel Test Sonuçları 28
4.5.1. ISO 20645 28
4.5.2 .AATCC 100 29
5. SONUÇ…. 32
KAYNAKLAR 33
ÖZGEÇMİŞ 40

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
CuO	Bakır Oksit
Fe_2O_3	Demir (III) Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
ZnO	Çinko Oksit
AKB	Atomik Katman Biriktirme
ALD	Atomic Layer Deposition
DEZ	Dietil Çinko
N_2	Azot Gazı
TDMAT	Tetrakis (dimetilamido) titanyum
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. ALD mekanizması şematik gösterimi (Leskelä ve ark., 2014) 4
Şekil 2.3. Fotodepozisyon yöntemi şematik gösterimi 9
Şekil 2.4. (a) indirgeyici fotodepozisyon ve (b) oksidatif fotodepozisyonun şematik gösterimi. VB, değerlik bandı; CB, iletim bandı; M, metal; D, (kaybedilen elektron) elektron vericisi; A, (kurban) elektron alıcısı; n, dahil olan elektronların sayısı. 9
Şekil 3.1. a) SEM Cihazı ve b) SEM Numune Kaplama Cihazı-Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB 18
Şekil 3.2. XRD Cihazı- Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB 18
Şekil 3.3. ISO 20645- Agar Difüzyon Test Yöntemi(Pollini ve ark., 2009) 20
Şekil 3.4. Numune etrafındaki inhibisyon büyüme alanının varlığının ve boyutunun bir fonksiyonu olarak farklı antibakteriyel etkinlik seviyeleri (Pollini ve ark., 2009) 20
Şekil 4.1. Ham pamuk kumaş(a), Ag kaplı(b), ZnO kaplı(c) ve ZnO ve Ag kaplı pamuk kumaş(d) 22
Şekil 4.2. Ham pamuk(a), Ag nanopartikül ile kaplanmış pamuk kumaş(b), ZnO ile kaplanmış pamuk kumaş(c) ve Ag nanopartikül ile kaplanmış ZnO kaplı kumaş (d) numunelerin FESEM görüntüleri 24
Şekil 4.3. Ham pamuk, Ag NP kaplı pamuk, ZnO kaplı pamuk ve Ag NP biriktirilmiş ZnO kaplı pamuk XRD deseni 25
Şekil.4.4. FT-IR spektrum 26
Şekil 4.5. UV-Vis Sonuçları 27
Şekil 4.6. Ham pamuk, Ag NP kaplı pamuk, ZnO kaplı pamuk ve Ag NP biriktirilmiş ZnO kaplı pamuk kumaşların karanlık ve aydınlık altında agar difüzyon antibakteriyel test sonuçları 29
Şekil 4.7. Ham pamuk(1), Ag NP kaplı pamuk(2), ZnO kaplı pamuk(3) ve Ag NP biriktirilmiş ZnO kaplı pamuk(4) kumaşların aydınlık ortamda AATCC100 antibakteriyel test sonuçları (6 saat) 30
Şekil 4.8. Ham pamuk (1), Ag NP kaplı pamuk (2), ZnO kaplı pamuk (3) ve Ag NP biriktirilmiş ZnO kaplı pamuk(4) kumaşların aydınlık ortamda AATCC100 antibakteriyel test sonuçları (24 saat) 31

1. GİRİŞ

Bir malzemenin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri nanoboyut düzeyine indikçe farklılık gösterir. Örneğin bir malzemenin makroboyuttaki rengi ile nanoboyuttaki rengi farklı olabilir. Benzer şekilde makroboyutta yalıtkan özellik gösteren bir malzeme nanoboyutta iletken özellik gösterebilir. Nanoteknolojinin sağladığı üstün özellikler kullanılarak tekstil, sağlık, elektronik alanında geliştirilmiş yeni özelliklere sahip malzemeler üretilebilir.

Malzemelere uygulanan birçok yüzey modifikasyon yöntemi vardır. İnce film kaplama yüzey modifikasyon yöntemi nanoteknoloji ile bağlantılı bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Bu yöntemle malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilir.

İnce film teknikleri son yıllarda önemli ölçüde araştırma yapılan konular içinde yer almaktadır. İnce filmler birçok teknik kullanılarak elde edilir. Bu teknikler buhar, sıvı ve katı fazda olmak üzere alt başlıklara ayrılır. İnce film teknikleri başta elektronik alanında olmak üzere tekstil, tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Fotokatalist malzemeler ince film endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Fotokatalist malzemeler insan sağlığına ve organik bileşiklere zarar vermeyen ışık ile uyarıldığında kimyasal reaksiyon oluşturabilen fotokimyasal yüzey kaplama malzemeleridir. Bakteri, virüs ve zehirli organik maddelerin bozunmasını sağlanabilen çevre kirliliğini azaltabilen çevre dostu fotokatalitik malzemelerin büyük geliştirilmesi önem taşır. Yaygın olarak kullanılan fotokatalist malzemelere örnek olarak ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, MgO ve CuO verilebilir. Bu malzemelerin ince film şeklinde tekstil malzemeleri üzerinde biriktirilmesi daha az maliyetle yeni özelliklere sahip malzeme elde edilmesinde önemli bir rol oynar.

Bakteriler birçok ortamda ve yüzeyde uygun koşullar (sıcaklık, nem vb.) sağlandığında çoğalabilirler. Tekstil malzeme yüzeyleri bakterilerin çoğalması için uygun ortam sağlayabilen yüzeylerdir. Bu nedenle antibakteriyellik açısından tekstil malzeme yüzeylerine birçok teknik uygulanarak malzeme yüzeylerinin iyileştirilmesi adına çalışmalar yapılmaktadır. Bakterilerin çoğalmasını engelleyen maddelere antibakteriyel maddeler denir. Bu maddeler organik bileşikler, metallerdir. Gümüş, altın, çinko bakır

gibi metal iyonları bakterilerin çoğalmasını önlemekte kullanılır. Özellikle gümüş iyonları bakterilerin çoğalmasını engellemekte en yaygın kullanılan metal iyonlarıdır. Gümüş iyonlarının mikro ve nano boyutlarda gösterdikleri antibakteriyel etkinlik farklılığı incelenen çalışmada nanoboyutta gümüş içeren numunelerin mikro boyuttaki numunelere göre daha antibakteriyel özellikte olduğu gözlenmiştir (Jeong ve ark., 2005). Doğal lif yapısında olan pamuk malzemeler suyu seven ve gözenekli yapıları sebebiyle sentetik liflerden daha fazla bakteri oluşumu sağlayan tekstil malzemeleridir. Bu nedenle bu tez çalışmasında pamuklu kumaşlar üzerinde pamuk kumaşlar üzerinde antibakteriyel etkinlik çalışmaları yapılmıştır. ZnO filmlerin antibakteriyel etkinliği ve Ag nanoparçacıkların antibakteriyel etkinliği ile ilgili yapılmış ayrı ayrı birden çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmada ZnO ince filmlerin elde edildiği atomik katman biriktirme yöntemi ile Ag nanoparçacıkları elde etmek için kullanılan fotodepozisyon yönteminin birlikte kullanıldığı çalışma birlikte kullanılmıştır. Bu iki yöntemin bir arada kullanıldığı çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu da çalışmaya ilgi çekici bir özgünlük katmıştır.

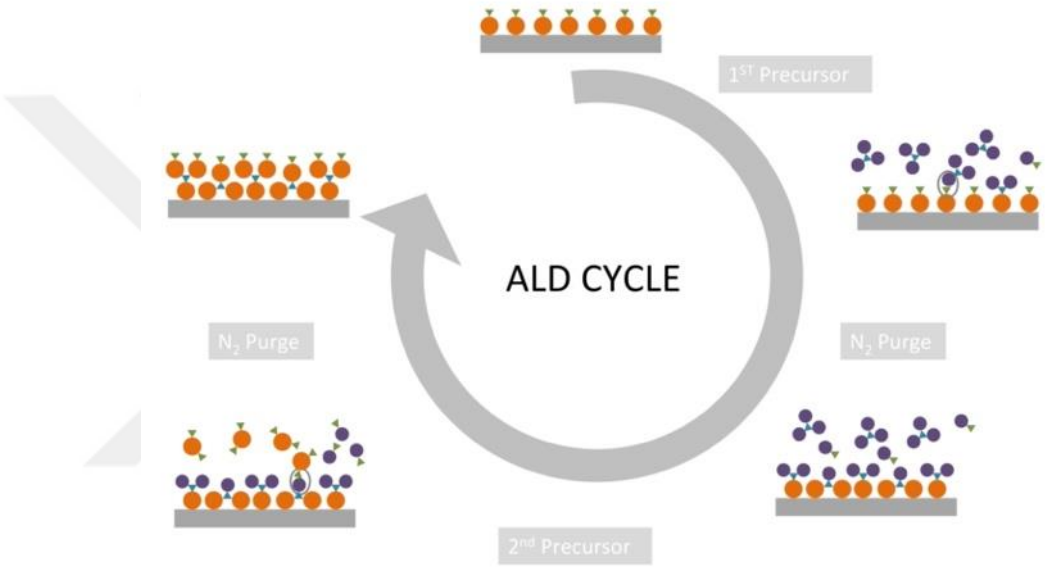
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Atomik Katman Biriktirme Yöntemi

Atomik katman biriktirme (atomic layer deposition; ALD), doymuş gaz-katı reaksiyonlarının tekrar tekrar kullanımına dayanan bir ince film büyütme yöntemidir. ALD yönteminden 1960'larda Sovyetler Birliği'nde "moleküler katman" adı altında ve 1970'lerde Finlandiya'da Dr. Tuomo Suntola ve arkadaşları "atomik katman epitaksi" (ALE) adı altında iki farklı şekilde bahsetmiştir (Suntola ve Antson, 1977). Atomik katman biriktirme yöntemi olarak adlandırılan bu yöntem, genel kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri sınıfına ait ve son yıllarda önem kazanmış ince film kaplama yöntemidir. Homojen ve düzlemsel olmayan yüzeylerin olağanüstü uyumluluk ile kaplanmasını sağlayan buhar fazlı bir yöntemdir. İşlem yüzey reaktivitesiyle yürütüldüğünden, genellikle çok düşük sıcaklıkta ilerler ve düzenli olarak son derece uyumlu kaplamalar elde edilir. Orta vakum seviyesinde (yaklaşık 1 ila 2 Torr) çalışma, uzun buhar difüzyon uzunluklarına izin verir ve bu da, 5000'den fazla en-boy oranına sahip lifler arasındaki oluklarda/çukurlarda konformal kaplamaların elde edilmesine yardımcı olur(Johnson ve ark., 2014).

ALD yönteminde kaplanacak yüzeye kimyasalların sıra ile gönderilmesi yüzeyde konformal bir film oluşmasını sağlar. Kimyasalların sıra ile gönderilmesine bağlı olarak bu kimyasallar aynı anda reaktör içinde bulunmaz ve birbirleri ile reaksiyona girmeleri kontrol edilebilir. Kimyasalların belli sürelerde belli dozlarda sıra sıra gönderilmesi ile bir ALD döngüsü gerçekleşir. Döngü sayısına bağlı olarak film kalınlığı değiştirilebilir. Döngü sayısını değiştirerek farklı kalınlıklarda filmler elde edilebilir. Döngü boyunca tüm kimyasallar sisteme gaz fazında gönderilir. Bir ALD döngüsü dört temel aşamadan oluşur. İlk aşama birinci prekürsörsün sisteme doz edilmesidir. Bu adımda kullanılan öncü inorganik koordinasyon bileşiğidir. İkinci aşama bir inert gaz (N_2, Ar vb gazlar ile) ile birlikte dış etkenlerden temizlemesidir. İlk reaksiyon gerçekleştikten sonra sistemde kalan fazla kimyasalların temizlenmesi gerekir. Üçüncü adım kullanılacak ikinci prekürsörün sisteme gönderilmesi ve dördüncü adım yeniden inert gaz (N_2, Ar vb gazlar) ile temizleme aşamasıdır (Knoops ve ark., 2015). Bu dört aşama tamamlandığında bir döngü gerçekleşmiş olur. Bir ALD döngü mekanizması Şekil 2.1'de gösterilmiştir. ALD yönteminde prekursör ve diğer tepkimeye giren reaktanlar yüzeyle kendi kendini

sınırlayan bir şekilde reaksiyona girerler. Reaksiyonun bu şekilde olması yüzeyde daha kontrollü ve konformal bir katman oluşumunu sağlar (S. M. George ve ark., 1996). Tekrarlanan, kendiliğinden sonlanan gaz-katı reaksiyonlarına dayanan gaz fazında ince film biriktirme tekniği olan atomik tabaka biriktirme (ALD), yarı iletken üretiminde ve çeşitli diğer ince konformal inorganik malzeme katmanlarının biriktirilmesi için birçok teknolojik uygulamlarda tercih edilen yöntem haline gelmiştir. (Ritala ve Leskelä, 2002; Knoops ve ark., 2015).



Şekil 2.1. ALD mekanizması şematik gösterimi (Leskelä ve ark., 2014)

ALD'nin Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical vapor deposition; PVD), Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical vapor deposition; CVD), sol-jel gibi ince film tekniklerine göre en büyük üstünlüğü kontrollü bir film oluşturabilme imkânı sağlamasıdır. Birçok benzer özellikleri olmasına rağmen ALD mekanizmasını CVD mekanizmasından ayıran farklılıklar vardır. CVD yönteminde prekürsörler reaktör içerisine aynı anda gönderilirken ALD yönteminde prekürsörler sıra ile gönderilir. Öncülerin sıra ile gönderilmesi CVD yöntemine göre daha kontrollü bir kaplama imkânı sunar. ALD yönteminin film kalınlığının kontrolü ve mükemmel tekrarlanabilirliğe sahip olması ile yüksek kaliteli filmler üretebilmek, üç boyutlu (3D) malzemeleri kaplamada mükemmel uyumluluğu, geniş yüzeylerin kaplanmasında kalınlığın tekdüzeliği ,atomik olarak düz

ve pürüzsüz yüzey kaplaması ile konformal bir kaplama elde edebilmek, hassas malzemelerin yüzeylerinin kaplanmasında hassas biriktirme gerçekleştirebilmek, düşük sıcaklıklarda çalışabilmek kendi kendini sınırlama özelliği ile kaliteli doğal filmler üretebilmek gibi birçok üstünlüğü vardır(Oviroh ve ark., 2019). ALD yönteminin en büyük dezavantajı/sınırlılığı proses süresinin uzun olmasıdır. Ekonomik olarak uygulanabilirliğinin diğer ince film tekniklerine göre daha maliyetli olması da bu yöntemin bir diğer dezavantajıdır (Oviroh ve ark., 2019).

2.2. Atomik Katman Biriktirme Yönteminin Tekstil Malzemelerde Kullanımı

Tekstil malzemeler düşük maliyetli doğal veya sentetik elyaflardan oluşur ve geniş erişilebilir yüzey alanıyla benzersiz esnekliğe, sağlamlığa ve dayanıklılığa sahiptir. Tekstil malzemelerinin sahip olduğu bu özellikler çeşitli yüzey modifikasyonu teknikleri ile daha da geliştirilebilir (Luo ve Van Ooij, 2002). ALD yöntemi, bir yüzeyi sırayla iki buhar fazı reaktanına maruz bırakarak nano ölçekli bir inorganik kaplamanın tek bir katman oluşturmasına izin verir. Prosesin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi birçok doğal ve sentetik elyaflara uyumlu bir proses gerçekleşmesini sağlar. Bu yöntemin kontrol edilebilir bir proses sağlaması, düşük sıcaklıklarda kaplama olanağı ile hem lifler hem de tekstil malzemeleri üzerinde yarı iletken inorganik metallerin, biriktirilmesinde önemli bir yöntem olarak karşımıza çıkar (Steven M. George, 2010). Literatürde ALD'nin tekstil malzemelerde kullanıldığına dair birçok çalışma mevcuttur. Bir çalışmada (Jur ve ark., 2011) ALD'nin, çeşitli elyaf çaplarına, yapıya ve polimer türüne sahip tekstilde nano ölçekli iletken ve yarı iletken kaplamalar ürettiği gösterilmiştir. Bu çalışmada ZnO ve TiO_2 gibi malzemeler, fotolüminesans ve fotoiletkenlik gibi özellikler dahil olmak üzere düzlemsel alt tabakalarda yaptıklarıyla aynı davranışı göstermiştir. Naylon, pamuk elyafları ve kuvars cam üzerindeki 30 nanometreden daha az tungsten kaplamalar yüksek elektrik iletkenliği gösterir. Diğer bir çalışmada (Puvvada ve ark., 2019) pamuk kumaş yüzeylerine ALD yöntemi ile nanoboyutta ZnO biriktirilerek elde edilen kumaşın antibakteriyel etkinliği incelenmiştir. Bir diğer çalışmada (Popescu ve ark., 2019). ALD yöntemi ile düşük sıcaklıkta ZnO ve Al_2O_3 filmleri selülöz esaslı (pamuk, viskon)

kumaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Bu çalışmada ZnO kaplı kumaşların Al_2O_3 kumaşlara göre de abtibakteriyel olduğu gösterilmiştir.

ALD yöntemi tekstil uygulamaları dışında birçok uygulama alanında ilgi çeken bir buhar fazında gerçekleşen ince film tekniğidir. ALD çoğunlukla elektronik malzeme uygulama alanlarında kullanılır.

2.3. ALD'nin Fotokataliz ve Fotodepozisyon Uygulamaları

Bir fotoaktif solüsyonun veya substratın UV ışığı, güneş ışığı ile ışınlanması, indirgeme için gerekli reaktif türlerin oluşumuyla sonuçlanır. Bir katalizörün yokluğunda da, ışık ile uyarılmak suyu hidrolize edebilir ve Ag^+ iyonlarını azaltabilir, ancak suyun foto-oksidasyonu yavaş ilerler. Bu nedenle, fotokatalizör malzemeleri tipik olarak sıvı ortamda ışıkla uyarılan radikal türler oluşturmak için kullanılır. Bir yarı iletken fotokatalist, UV radyasyonunu bant aralığından daha büyük bir enerjiyle soğurduğunda, değerlik bandındaki elektronlar, Şekil 2.3.1'de gösterildiği gibi, çözeltide bulunan metal iyonlarıyla etkileşime girebilecekleri malzemenin iletim bandına uyarılır. Polimerin yüzeyinde fotokatalizörün bulunduğu bir durumda, substratın bir metal tuzu varlığında bir ışık enerjisine maruz bırakılması, metallerin ve oksitlerin doğrudan fotokatalizör üzerinde birikmesine neden olur.

Yarı iletken malzeme eletrik iletkenliği açısından iletken ve yalıtkan arasında kalan malzemedir. Bu malzemeler normal şartlar altında yalıtkan özellik gösterirken ışık, ısı, manyetik enerji gibi dış etkiler ile uyarıldığında valans elektronlarının bir kısmı harekete geçerek iletken özellik gösterirler. ZnO, fotokataliz, su ayırma gibi çeşitli uygulamalarda, güneş pillerinde bir elektrot malzemesi olarak, ışık yayan diyotlarda ve UV ışıma ortamı olarak yaygın olarak kullanılan bir yarı iletkendir (Kumar ve Rao, 2015; Theerthagiri ve ark., 2019). Üretilmesi nispeten ucuzdur, toksik değildir ve kimyasal olarak kararlıdır. ZnS veya GaN'ye benzer ZnO, tipik olarak bir wurzite kristal yapısı oluşturur ve 300 K'de Eg = 3.365 ± 0.005 eV bant boşluğuna ve 59.5 ± 0.5 meV'lik eksiton (uyarılmış nükleon) bağlanma enerjisine sahiptir (Klingshirn ve ark., 2010)**.** Bu geniş bant aralığı enerjisine sahip olması, ZnO'nun UV'yi absorbe etmesine izin verir. 370 nm'de ışık, güneş ve

fotokataliz uygulamaları için kullanılabilen eksitonlar üretir. ZnO'nun yüksek fotosensitivite ve geniş bant aralığı, UV ile oluşturulan delikler ve elektronlar tarafından ZnO yüzeyinde oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesine izin verir (Wu ve Tseng, 2006). Bir çalışmada ZnO filmler ALD ile cam kumaşlar üzerinde biritktirilmiş ve görünür ışık altında ve güneş simülatörü altında aydınlatılarak fotokatalitik etkinlikleri incelenmiş atık sulardaki kimyasalların uzaklaştırıldığı sonucuna ulaşılmıştır (Islam ve Akyildiz, 2021).

2.3.1. Fotokatalist Malzemeler

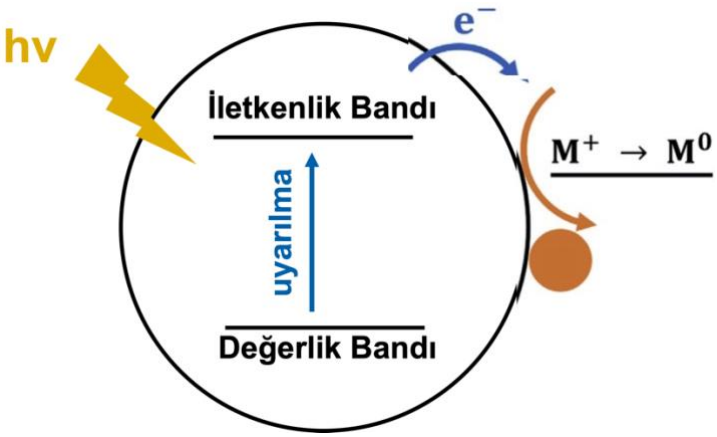
Fotokatalitik organik malzemelere ve insan yaşamına zararı olmayan, kullanıldığında uzunca süre etkisini koruyabilen ve güneş ışığı ya da yapay ışık ile gerçekleşerek kimyasal reaksiyon oluşturabilen, nanoteknolojik ve fotokimyasal yüzey kaplama ürünüdür. Bu yöntemde, sentezlenen yarı iletken nanopartiküller sahip oldukları enerji bandı aralığına bağlı olarak farklı dalga boyundaki ışık (UV ışığı, görünür ışık ve NIR(yakın kzılötesi) ışığı) ile aktive edilir (Sarina ve ark., 2013). Fotokatalizör ışığın etkisinde olduğu takdirde aktiftir. UV ışınlama enerjisi yarıiletken malzemenin bant boşluğu enerjisinden büyük olduğunda yük ayrımı ortaya çıkar ve indirgenme – yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir. Yarı iletken, basit bir fotokatalitik redoks mekanizması ile organik ve mikrobiyal hücreleri bozar. Son yıllarda, toksik moleküllerin ve patojenik mikropların atık sudan yarı iletken fotokatalitik NP'ler kullanılarak verimli bir şekilde uzaklaştırılması için kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Ag gibi farklı boyutlarda metallerin katkılanması, fotokatalitik antibakteriyel aktiviteleri daha da geliştirir (Esfandiari ve ark., 2014). (Booshehri ve ark., 2014), sudaki bakterilerin görünür ışık fotokatalitik inaktivasyonunu artırmak için gümüş nanopartiküllerin $BiVO_4$ üzerinde biriktirilmesinin etkisini incelemiştir.

ZnO, CuO, Fe_3O_4, TiO2 ve YF(yttrium fluoride) fotokatalitik NP'ler mikroorganizmaların, bakterilerin biyofilm geliştirmesini engelleyebilir (L. Wang ve ark., 2017). Fotokatalizde amaç aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyon hızını artırmaktır.

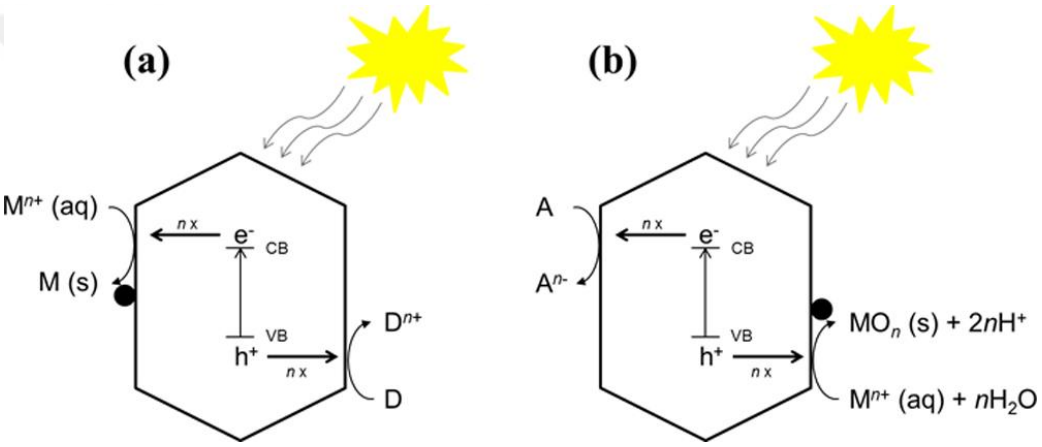
2.3.2. Fotodepozisyon

Bir metal tuzunun sulu çözeltisi içinde yarı iletken parçacıklardan oluşan bir numunenin aydınlatılması/ışığa maruz bırakılması metal(oksit) nanopartiküllerin yarı iletkenin yüzeyinde birikmesine neden olur bu da fotodepozisyon olarak tanımlanır. Fotodepozisyon yöntemi, yarı iletken malzemelerin bant aralığı tarafından sağlanan fotokatalitik özelliğine dayanır. Fotodeposzisyon işleminin gerçekleştirmesi için dört koşulun gerçekleşmesi gereklidir. İlk olarak, pozlama ışığının foton enerjisi, yarı iletkenin enerji bant aralığından daha büyük olmalıdır. Yarı iletkenin bant aralığı için uygun enerji seviyesine sahip ışık absorbe edildiğinde, değerlik bandından gelen elektronlar uyarılabilir. Bir diğer koşul metal iyonunun indirgeme potansiyeli, yarı iletkenin iletim bandı enerji seviyesinden daha pozitif olmalıdır. Son olarak, yarı iletken, aktif metal biriktirme bölgeleri için bir şablon görevi görmeli ve geniş bir yüzey alanına sahip olmalıdır. Bu dört koşul sağlandığında, metal / yarı iletken nanokompozitin fotodepozisyon yöntemi ile sentezi gerçekleşir. Nano ölçekli yarı iletken malzemeler, morfolojileri nedeniyle büyük yüzey enerjisine sahip birçok aktif bölgeye sahiptir. Ayrıca, bu yöntem kimyasal reaktif eklenmesini veya ışığa maruz kalma dışında herhangi bir işlem gerektirmediği için basit ve çevreci bir yöntemdir.

Şekil 2.3.1'de gösterildiği gibi hν, uguladığımız ışık enerjisi; e, ışık ile uyarılan elektron; M^+ metal iyonu ve M^0 metal. Bant aralığında ışık emildiğinde, değerlik bandından gelen elektronlar etkileşime geçer ve metal iyonlarını metale indirgemek için ayrılırlar.



Şekil 2.3. Fotodepozisyon yöntemi şematik gösterimi (Lee ve ark., 2019)



Şekil 2.4. (a) indirgeyici fotodepozisyon ve (b) oksidatif fotodepozisyonun şematik gösterimi. VB, değerlik bandı; CB, iletim bandı; M, metal; D, (kaybedilen elektron) elektron vericisi; A, (kurban) elektron alıcısı; n, dahil olan elektronların sayısı. (Wenderich ve Mul, 2016)

Metal M'nin indirgeyici fotodepozisyonu için genelleştirilmiş bir denklem ;

$$M^{n+}(aq) + ne^{-} \rightarrow M(s) \qquad (2.1)$$

Oksidatif fotodepozisyon, metal oksit nanopartikül birikintilerinin oluştuğu denklem ;

$$M^{n+}(aq) + nh^{+} + nH_2O \rightarrow MO_n(s) + 2nH^{+} \qquad (2.2)$$

2.4. Gümüş Nanoparçacıkların (Ag NP) Sentez Yöntemleri

Fiziksel, kimyasal, fotokimyasal ve biyolojik yollar kullanılarak gümüş nanoparçacık (AgNP) sentezlemek için birçok yöntem ve yaklaşım bulunur. Her yöntemin ortak maliyet problemleri, ölçeklenebilirlik, partikül boyutları ve boyut dağılımı vb gibi avantajları ve dezavantajları vardır (Abou El-Nour ve ark., 2010; Zielińska ve ark., 2009). Nanopartikülleri hazırlamak için fiziksel ve fotokimyasal yöntemler genellikle çok yüksek sıcaklık ve vakum koşullarına ve pahalı ekipmanlara ihtiyaç duyar (Iravani ve ark. 2014). Bu yöntemler arasında çoğunlukla kimyasal yöntemler AgNP üretimi için kullanılmıştır. Kimyasal yöntem ile iyi tanımlanmış nanoparçacıklar başarılı bir şekilde üretebilir ve ayrıca kolaylığı ve yöntemin basit ekipmanlar ile gerçekleşmesi en yaygın yöntem olarak kullanılmasına sebebtir. Kimyasal yöntemler, AgNP'leri çözelti içinde sentezlemek için kolay bir yol sağlar, çünkü basit ve hafif koşullar altında uygulanabilirler. Kimyasal yaklaşımda, su veya organik çözücüler içinde kolloidal dispersiyonlu AgNP'lerin hazırlanması kimyasal indirgeme ile gerçekleştirilir. Gümüş iyonlarının çözücülerdeki indirgenmesi, farklı partikül çaplarına sahip kolloidal gümüş nanopartiküller oluşturur. Fiziksel yöntemde, metal nanoparçacıklar atmosferik basınç altında tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilebilen buharlaşma yoğunlaşması ile sentezlenir. AgNP'lerin fiziksel sentezi, dar boyut dağılımına sahip AgNP'ler üretmek için genellikle fiziksel enerjileri kullanır. Fiziksel yöntemin en büyük avantajı, tek bir işlemde büyük miktarlarda AgNP numunesi üretilmesidir. AgNP tozu üretmek için en kullanışlı fiziksel yöntemdir. Kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler dahil olmak üzere AgNP'lerin hazırlanmasına yönelik birçok yaklaşım bildirilmiştir. Kimyasal indirgeme, rahatlığı ve basit ekipmanı nedeniyle en yaygın yöntemdir. Sentezlenen AgNP'lerin kendine özgü özellikleri, esas olarak kimyasal sentez sırasında kontrol edilebilen boyutları, şekilleri ve kristal yapıları ile belirlenir.

Gümüş nanopartiküller, ticari uygulamalarda en çok kullanılan nano-malzemelerden biridir. Endüstride elektronik ürünler, sağlık endüstrisinde antibakteriyel ajanlar (Bosetti ve ark., 2002), gıda depolama, tekstil kaplamaları ve çevresel (Jain ve Pradeep, 2005) uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Antibakteriyel ajanlar olarak gümüş nanopartiküller, tıbbi cihazların ve ev aletlerinin dezenfekte edilmesinden su arıtmasına kadar çok çeşitli uygulamalarda kullanılır(M. Cho ve ark., 2005).

Metalik nanomalzemelerin şekilleri, boyutları ve bileşimleri fiziksel, kimyasal ve optik özellikleriyle önemli ölçüde bağlantılı olduğu için nano ölçekli materyallere dayalı teknolojiler kimyadan tıbba kadar çeşitli alanlarda kullanılır. Gümüş nanopartiküllerin üstün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip olması nedeniyle bu konuda yapılan birçok araştırma vardır. Ag NP'lerin üstünlükleri şekil, boyut (Sun ve Xia, 2002) ve kristalliklerinden kaynaklanır (Syafiuddin ve ark., 2017). Gümüş nanopartiküllerin uygulamaları, güçlü inhibe edici ve antibakteriyel özellikleri, mikroorganizmalarla geniş temas alanlarından kaynaklandığı için fiber malzemelere yaygın bir şekilde uygulanmıştır (Chen ve ark., 2009; Dubas ve Pimpan, 2008). Gümüş nanopartiküller antibakteriyel aktiviteleri nanopartiküller şekillerine ve boyutlarına bağlıdır. Bu nedenle tek tip şekillerde nanopartiküller elde etmek için gelişmiş teknolojiler kullanılarak büyük çabalar sarfedilir. Buna bağlı olarak bir çalışmada (Perelshtein ve ark., 2012) küçük parçacıkların daha büyük boyutlardaki parçacıklara göre daha antibakteriyel olduğu gösterilmiştir.

Gümüş nanopartiküller (AgNP'ler), emsalsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olamlarından dolayı tıbbi, gıda, sağlık hizmetleri, endüstriyel çalışmalar gibi çeşitli alanlarda giderek daha fazla kullanılır hale gelmiştir. Kendine özgü özellikleri nedeniyle, antibakteriyel maddeler olarak, endüstriyel, evsel ve sağlıkla ilgili ürünlerde, tıbbi cihaz kaplamalarında, optik sensörlerde ve kozmetik ürünlerde olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır (Chernousova ve Epple, 2013). AgNP'ler, son zamanlarda birçok tekstil ürününde, yara sargısında ve biyomedikal cihazlarda daha sık kullanılmıştır (Kwak ve ark, 2019; Li ve ark., 2010; Sondi ve Salopek-Sondi, 2004).

Nano boyuttaki metalik parçacıklar benzersizdir ve yüzey-hacim oranları nedeniyle fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri önemli ölçüde değiştirebilir; bu nedenle, bu nanopartiküller çeşitli amaçlarla kullanılmıştır. AgNP'leri elde etmek için geliştirilmiş çeşitli sentez yöntemleri vardır. Nanopartiküllerin sentezi genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler dahil olmak üzere üç farklı yaklaşım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanomalzemelerin boyut, şekil, boyut dağılımı, yüzey alanı, şekil, çözünürlük, kümelenme vb. gibi karakteristik özelliklerinin, toksisite veya biyouyumluluk değerlendirilmeden önce değerlendirilmesi gerekir (Murdock ve ark., 2008). Çünkü boyut, morfoloji ve işlevsellik bakımından tek tip kontrollü yapılara sahip

AgNP'lerin geliştirilmesi, çeşitli biyomedikal uygulamalar için gereklidir (Gurunathan ve ark., 2009).

TiO_2'nin yanı sıra ZnO, kirletici maddelerin iyileştirilmesi ve mikroorganizmaların yok edilmesi için en umut verici malzemelerden biridir. Bu yarıiletken mazlemeler benzer bant boşlukları (ZnO, 3.37 eV; TiO_2, 3.2 eV) ve iletim bandı kenar konumları sergiler(N. Wang ve ark., 2008). Ag NP'ler yukarıda bahsedildiği gibi birçok yöntem ile sentezlenir. Bu yöntemlerin içinde fotodepozisyon yöntemi en kolay yöntemlerdendir. Bir çalışmada (Ren ve ark., 2010) ZnO nanorodlar üzerine fotodepozisyon yöntemi ile Ag NP biriktirilmiş ve fotokatalitik etkinlik incelenmiştir.

2.5. Tekstilde Antibakteriyel Uygulamalar

Mikrorganizmalar vücut, toprak, hava su gibi birçok yüzeyde bulunabilir. Bu yüzeylerde uygun koşullar sağlandığı taktirde üreyerek hızlıca çoğalırlar. Ortamdaki nem ve sıcaklık gelişip çoğalmalarında en büyük etkendir. Bakterilerin gelişip çoğalması için gerekli sıcaklıklar 30-37 ^oC'dir. Patojen bakteriler olarak bilinen mikroorganizmalar hastalık yapan canlılardır. Patojen olmayan ve patojen olan mikroorganizmaları *Bacillus subtilis, Escheria coli, Klebsiella pneumoniae, Pseudomonas aeuroginosa, Protcus vulgaris, Staphylococcus epidermis ,Staphylococcus aureus* olarak sıralayabiliriz (Lifler, 2006). Antibakteriyel etkinlik mikroorganizmaların büyümelerini engelleyen, bakteri kolonilerinin oluşumunu önleyen ve mikroorganizmaları ortadan kaldırmak için yapılan müdahaleler olarak tanımlanır. Antibakteriyel etkinliği daha basit bir şekilde tanımlamak istersek bakteriler üzerine yapılan müdaheleler olarak tanımlayabiliriz. İnsan sağlığını zararlı mikroorganizmalardan korumak önemli olduğu için antibakteriyel etkinlik kavramı önemlidir.

2.5.1. Tekstilde Antibakteriyel Uygulamaların Önemi

Tekstil malzemelerin çoğu, mikro organizmaların büyümesi için uygun çevre koşulları(nem,sıcaklık gibi) sağlar(Purwar ve Joshi, 2004). Özellikle yün ve pamuk gibi doğal lifler, besinleri, oksijeni ve suyu tuttukları için mikrobiyal büyümeye daha yatkındır (Kut ve ark., 2005). Tekstil malzemlerinin mikrooganizma, özellikle bakteri, oluşumuna elverişli olmaları tekstil malzemelerinde antibakteriyel çalışmalarının artmasına neden olmuştur. Maya, küf, bakteri vb. gibi mikroorganizmaların tekstil malzemeler üzerinde bulunması enfeksiyon hastalıklarına ve tekstil malzemelerinin taşıyıcı olarak görev yapmasına neden olur. Mikroorganizmalar halı, perde, giysi, yatak, banyo, çarşaf gibi birçok ortamda yaşayabilir. Ayrıca havlu, çarşaf ve giysi gibi eşyaların üzerinde biriken birçok bakteri deri üzerinde taşınabilir (Kut ve ark., 2005).

Bir ev gibi, hastanede ortamında da çok miktarda tekstil malzemesi bulunur. Birçok araştırmacı, özellikle bulaşıcı hastalıkları olan kişiler nedeniyle, özellikle hastane kullanımı için uygun yüzeyler oluşturmaya odaklanmıştır. Sağlık sektöründe kulanılan cerrahi elbiseler hastane içinde kullanılan perdeler, kişisel giysiler (hemşire, hasta, hasta bakıcı giysileri) vb gibi tekstil malzemeleri üzerinde bulunan mikroorganizmalar insan sağlığını olumsuz etkiler. Bu olumsuzluğu önlemek için bu tür tekstil malzemelere antibakteriyel performans kazandırmak gereklidir (Rigby ve ark., 1997). Antibakteriyel tekstil, zararlı mikroorganizmaların çoğalmasına engel olmak için işlenmiş olan tekstil malzemesidir.

Antibakteriyel tekstil uygulamaları içerisinde yer alan ürün grupları giyim, döşeme, spor ve eğlence, otomotiv iç mekanları, koruyucu giysiler, medikal tekstiller ve kozmetikler yer alır. Konfeksiyon, iç döşeme ve otomotiv uygulamalarında, bu işlevsel tekstiller "kendi kendini temizleyen" veya "koku önleyici" giysiler, mobilya tekstilleri veya otomotiv iç mekanları üretmek için kullanılabilir. Mutfak kıyafetleri, süngerler ve havlular ev antibakteriyel test ürünleri olarak örnek verilebilir. Medikal sektörde olası ürünler arasında antibakteriyel yara örtüleri, hasta elbiseleri, yatak hatları veya yeniden kullanılabilir cerrahi eldivenler ve maskeler yer alır.

2.5.2. Ag NP'ler ile Antibakteriyel Uygulamalar

Gümüş nitrat, birçok avantajı ile en çok kullanılan antibakteriyel ajandır. Gümüş ve bileşiklerinin antik çağlardan bu yana bakteri, mantar ve virüs için geniş bir antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bilinir (Lok ve ark., 2006; K. H. Cho ve ark., 2005). Diğer metaller ile kıyaslandığında gümüş , memeli hücrelerine düşük toksisite gösterirken mikroorganizmalara karşı daha fazla toksisite gösterir (Zhao ve Stevens, 1998). Gümüş nanopartiküller geniş bir yüzey alanına sahip olmaları bakteriler ile daha fazla temas halinde olmalarını sağlar ve antibakteriyel etkinliklerini artttırır bu nedenle Ag NP'ler diğer tuzlara göre daha fazla antimikrobiyel özellik gösterir. Ag NP'ler ile bakteriler temas ettiği anda bakterilerin hücresel metabolizmasını olumsuz etkiler ve hücrelerin büyümesini/çoğalmasını engeller (Landage S. M. and Wasif A. I., 2012; PATRA, 2013). Tekstil ürünleri için inorganik kaplamada en yaygın olarak kullanılan element gümüştür. Antibakteriyel özelliklere sahip pamuk iplikleri, mükemmel nem emiciliği sayesinde yara iyileştirme uygulamaları ve diğer tıbbi tedaviler için en uygunken, sentetik bazlı elyaflar, otomotiv halısı ve hava filtreleri gibi endüstriyel uygulamalar için en uygun olanıdır. Gümüş kaplı lifler, doğal ve sentetik lifler veya iplikler için yenilikçi ve düşük maliyetli bir gümüş biriktirme tekniği uygulanarak geliştirilmiştir (Pollini ve ark., 2009). Gümüş iyonları ve gümüş bileşikleri, antibakteriyel filtreler, yara pansuman malzemesi, su dezenfeksiyonu, sensörler, kimyasal ve gaz filtrasyonu, koruyucu kumaş ve hava filtrasyonu vb. gibi çeşitli alanlarda kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Aşağıdaki sırayla mikroorganizmalar için en toksik element olarak kabul edilir: Ag> Hg> Cu> Cd> Cr> Pb> Co> Au> Zn> Fe> Mn (Lala ve ark., 2007)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Kullanılan pamuklu kumaşlar düz desen ve metrekare başına 200 gram ağırlıkta dokunmuştur. Pamuklu kumaşlar Atomik Katman Biriktirme yöntemi ile kaplama yapmak için 10 cm x 10 cm kesildikten sonra herhangi başka bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Kaplama yapılmak için 2.5 cm x 2.5 cm'lik kuvars (Tehcnical Glass Products Inc.) alttaşlar kullanılmıştır. Bu kuvars alttaşlar sırayla 10 dakika aseton, 5 dakika etanol içinde bekletildi. Sonrasında deiyonize su içinde çalkalanarak temizlenmiştir. Çinkooksit (ZnO) ince filmler elde etmek için öncü olarak Dietil çinko (DEZ) ((CAS#: 557-20-0, Sigma Aldrich) ve yüksek saflıkta H_2O (Sartorius^{TM} Arium^{TM} Ultra High Purity Water System) kullanılmıştır. İnce pamuk kumaş numuneler ve kuvars numunelerin yüzeyinde Atomik Katman Biriktirme (ALD) yöntemi ile ince film oluşturmak için viskoz akışlı bir reaktör kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Atomik Katman Biriktirme (AKB)

ZnO ince film kaplamasında termal ALD reaktörü kullanılmıştır. ALD yöntemi buhar fazındaki malzemelerden, kalınlık kontrollü ince film malzemeler elde etmek için kullanılır.

Reaktör odası, 100 cm uzunluğunda ve 20 cm çapında paslanmaz çelik, kapalı sızdırmaz bir tüpten oluşur. Reaktör, Kurt J. Lesker (KJLC) RV224 marka mekanik pompa kullanımıyla 20 mTorr ve altı taban basıncına ulaşabilir. Tüm işlemler sırasında, inert N_2 (% 99,999), kirlilikleri ve nem içeriğini trilyonda 10 parçanın altına düşüren bir entegre marka inert gaz temizleyicisi ile daha da saflaştırıldıktan sonra reaktöre gönderilir. N_2'nin akış hızı, MKS marka mass flow controller, MKS marka PR4000B model kontrol ünitesi ve güç kaynağı ile kullanımıştır ve reaktördeki 1 Torr basıncına, yaklaşık 1100 sccm'lik bir akış hızıyla ulaşılır. Reaktörde 5 ısıtma bölgesi vardır. Reaktör sıcaklığı Otonix marka sıcaklık kontrolörü ile kontrol edilir.

Çinkooksit (ZnO) ince filmler elde etmek için öncü olarak Dietil çinko (DEZ) CAS#: 557-20-0, Sigma Aldrich ve yüksek saflıkta H_2O (Sartorius^{TM} Arium^{TM} Ultra High Purity Water System) kullanıldı. İnce pamuk kumaş numuneler ve kuvars numunelerin yüzeyinde Atomik Katman Biriktirme (AKB) yöntemi ile ince film oluşturmak için özel olarak tasarlanmış viskoz akışlı bir reaktör kullanılmıştır. ZnO ince filmler elde etmek üzere yukarıda açıklaması yapılan bir viskoz akışlı reaktör kullanılmıştır. İnce film kaplaması gerçekleştirilmek üzere ALD reaktör plakasına pamuk kumaşlar ve quvars camlar yerleştirilmiştir. Reaktör gaz kaynakları (gaz tüpleri ve N_2 kaynağı), vanalar, numune odası, ısıtıcılar, vakum pompası ve kontrol bilgisayarından oluşur. Sistem gaz kaynağı olarak iki veya daha fazla yüzey ile etkileşen öncül gazların bulunduğu tüplere sahip olabilir. Temizleyici gaz olarak azot gazı sisteme beslenmektedir. Vanalar PLC ekranından oluşturulan edilerek gazların ısıtılmış hat boyunca sıralı darbeler halinde numune haznesine ulaşmasını sağlar. Reaktörde gaz yolunu ve numune haznesini işlem boyunca belirli bir vakum basıncı altında tutan vakum pompası bulunur. Bu vakum pompası atık gazları ve temizleme gazının numune haznesinden uzaklaşmasını sağlar. Kontrol programının ara yüz sayfası açılır. Bu ara yüz aracılığıyla sistem PLC ekranında sıcaklık ve basınç değerleri ayarlanır. İşlemi başlatmak için sıcaklık değerlerinin istenilen değerlere ulaşması beklenir. Ekranda görülen değerler istenilen sıcaklık ve basınç değerlerine ulaştığında sistem vent edilerek reaktör odası kapısının açılması beklenir. Kapı açıldıktan sonra reaktör numune plakası üzerine kaplama yapılacak malzemeler yerleştirilerek reaktör odası içine konulur. Numuneler yerleştirildikten sonra reaktör odası kapatılır ve cihaz vakuma alınır. İstenilen basınç ve sıcaklık değerlerine ulaştıktan sonra proses başlatılır. Tahmini proses süresi PLC ekranında verilir. Kaplama işlemi gerçekleştikten sonra numuneleri reaktör odasından çıkarmak için sistem yeniden vent edilir.

Reçeteye göre; 0,3sn süresince dietil çinko gaz kaplanacak yüzeye azot ile birlikte gönderilir. Ardından 45 sn süresince hazne vakumlanarak boşaltılır, 0,2 sn süresince H_2O kaplanacak yüzeye azot ile gönderilir. Son olarak 45 sn süresince hazne vakumlanarak boşaltılır. Bu işlemler bir döngü olarak tanımlanır ve her döngü 100 kez tekrarlanarak ALD işlemi tamamlanır.

3.2.2. Fotodeposizyon ile Ag Nanopartiküller Sentezlenmesi

Fotodeposizyon deneyleri için, 17gr gümüş nitrat (AgNO3) (CAS# 7761-88-8, ISOLAB, 99.8%) and 1000ml DI su ile karıştırılarak 0,1 M'lık $AgNO_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. 15ml AgNO3 çözeltisi içerisine 2x2cm^2 boyutlarında ZnO ince film kaplanmış ve kaplama yapılmamış ham pamuk kumaşlar yerleştirilmiştir. Daha sonra $AgNO_3$ çözeltisi içindeki numuneler 1 güneş aydınlatmasına eşdeğer UVA aydınlatmalı ScienceTech SF-300B güneş simülatörü altına yerleştirilerek 10 dakika boyunca güneş ışığına maruz bırakılmıştır. Böylelikle $AgNO_3$ çözeltisi içindeki numuneler üzerinde Ag nanoparacıklar biriktirilmiştir. Bu işlemden sonra DI su içerisinde çalkalanan numuneler petri kapları içerisinde etüvde 60 ° C'de 60 dakika boyunca kurutulmuştur.

3.2.3. Karakterizasyon

3.2.3.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi

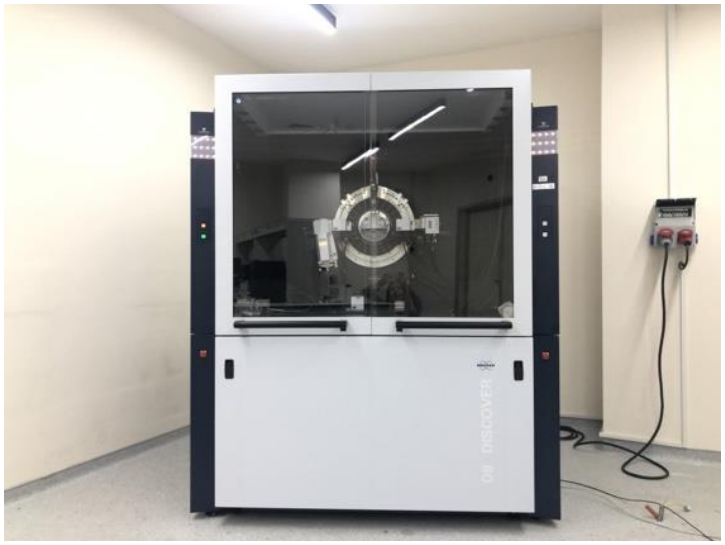
Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu elektron demeti yardımıyla numunelerden görüntü almayı sağlar. Kumaş numunelerin morfolojik özelliklerini incelemek için FESEM görüntüleri alınmıştır. FESEM analizleri Bursa Teknik Üniversitesi-MERLAB'ta bulunan Şekil.3.1'de verilen Carl Zeiss Gemini 300 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin SEM görüntüleri alınmadan önce numunelere kaplama yapılması gerekir. Kaplama cihazı iletken olmayan numunelerin istenilen kalınlıkta kaplanmasını sağlayarak iletken hale gelmesini sağlar. Numunelerin FESEM görüntüleri alınmadan önce numuneler bir numune altlığına yerleştirilerek Şekil 3.1'de verilen Leica/Ace 600 FESEM kaplama cihazı ile 12 nm Au/Pd ile kaplanmıştır. Numune altlığı bir cımbız yardımıyla numune tutucuya yerleştirilmiştir. Numune tutucu cihaza yerleştirilerek ve 3-4 kV voltaj uygulanıp farklı büyütmelerde numune yüzey görüntüleri alınmıştır.



Şekil 3.1. a) SEM Cihazı ve b) SEM Numune Kaplama Cihazı-Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB

3.2.3.2. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X ışını kırınımı cihazı X-ışınları yardımıyla numunenin kristal yapısı hakkında bilgi verir. Numunelerin X-ışını kırınım (XRD) modelleri, yüksek çözünürlüklü Bruker / D8 Advance sistemi Cu-K(alfa) radyasyonu (Cu tüp, 1.54 Å) ve θ-2θ konfigürasyonunda kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.2. XRD Cihazı- Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB

3.2.3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

FT-IR analizleri Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü'nde Perkin Elmer cihazı ile yapılmıştır.

3.2.4. UV-Visible Spektrometresi

Metal oksit ince film kaplanmış ve Ag nanopartiküller biriktirilmiş fused quartz numunelerin Shimadzu UV3800 marka, UV-Vis-NIR spektrofotometre cihazı ile UV-Vis absorbsiyon karakterizasyonu yapılmıştır.

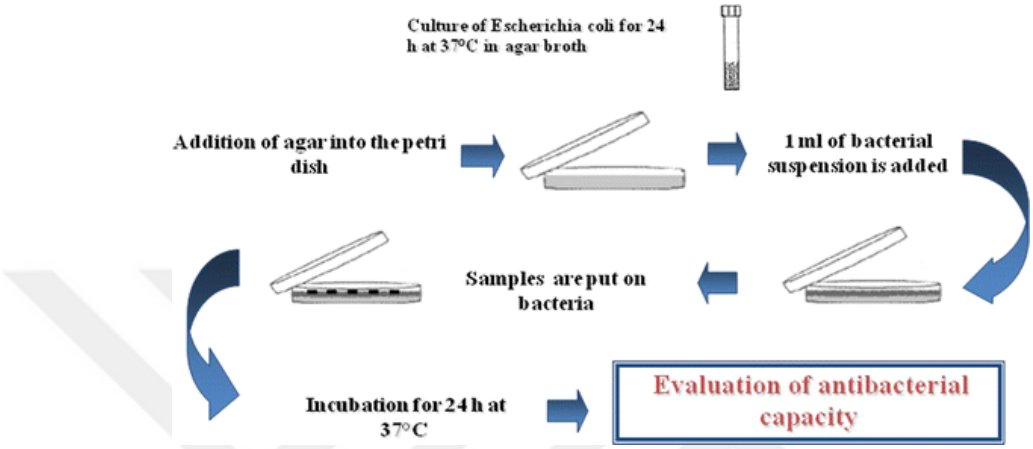
3.2.5. Antibakteriyel Etkinlik Testleri

Antibakteriyel etkinlik testleri, Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Enfeksiyon Hastalıkları ve Klinik Mikrobiyoloji Bölümü Bakteriyoloji Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Antibakteriyel çalışmalarında tekstil malzemeler için kullanılan iki farklı standart test yöntemi kullanılmıştır. Bu testlerden biri antibakteriyel etkinliği kalitatif (nitel) olarak tespit eden "ISO 20645" test yöntemi diğeri ise antibakteriyel etkinlik derecesini kantitatif (nicel) olarak tespit eden "AATCC 100" standart test yöntemidir.

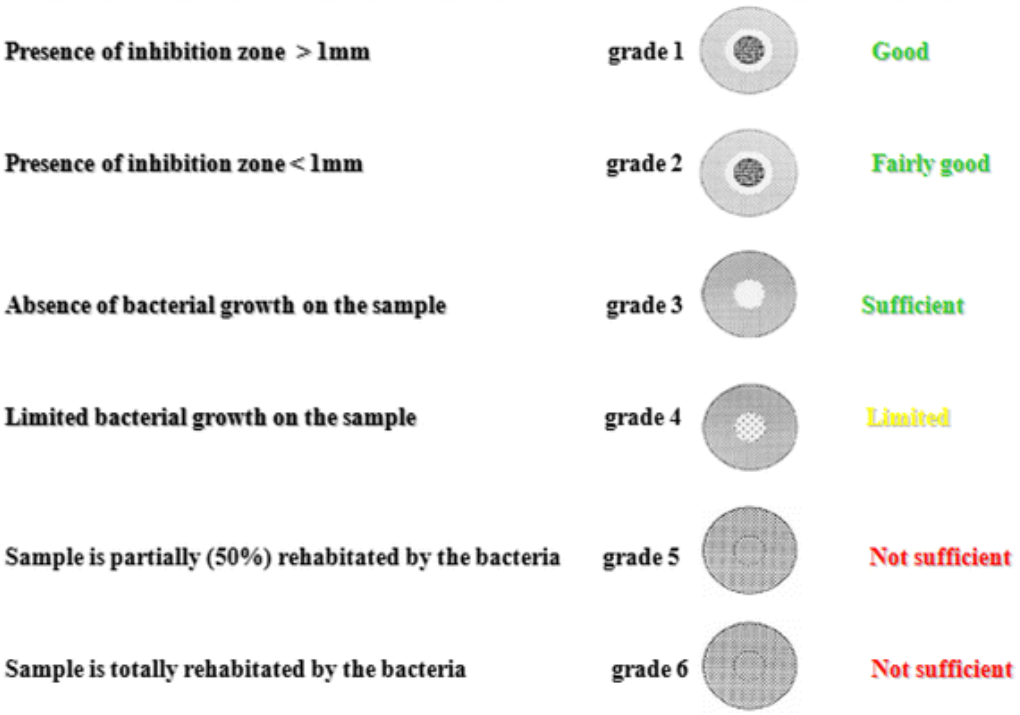
3.2.5.1. ISO 20645 Test Yöntemi

ISO 20645 standardı, "Tekstil kumaşlarında - Antibakteriyel aktivitenin belirlenmesi - Agar difüzyon plaka testi" olarak adlandırılır. Kumaş numunelerin antibakteriyel özelliklerini değerlendirmek için Gram-negatif *E. coli* (ATCC No. 25922) ve Gram-pozitif *S. aureus* (ATCC No. 6538) bakterileri kullanılmıştır. Bu bakteriler Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Enfeksiyon Hastalıkları ve Klinik Mikrobiyoloji Bölümü'nden temin edilmiştir. *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri ile 0.5 McFarland standardına eşdeğer yoğunluğa sahip bakteri solüsyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu bakteri solüsyonları Mueller-Hinton agar üzerine yayıldıktan sonra kumaş numuneler numaralandırılarak

bakteri kaplı ortama yerleştirilmiştir. Numune yerleştirilen plakalar, karanlıkta ve ışık altında aerobik koşullarda 37 ° C'de 24 saat boyunca inkübe edilmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış kumaş numunelerin gram-pozitif *S. aureus* (ATCC 6538) ve gram-negatif *E. coli* (ATCC 35218) bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliği test sonrasında numunelerin çevresinde oluşan inhibisyon bölgelerine göre belirlenmiştir.



Şekil 3.3. ISO 20645- Agar Difüzyon Test Yöntemi(Pollini ve ark., 2009)



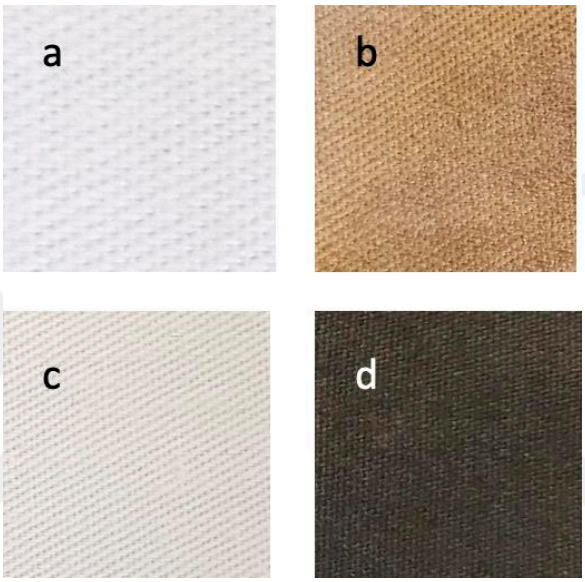
Şekil 3.4. Numune etrafındaki inhibisyon büyüme alanının varlığının ve boyutunun bir fonksiyonu olarak farklı antibakteriyel etkinlik seviyeleri (Pollini ve ark., 2009)

3.2.5.2. AATCC 100 Test Yöntemi

ISO 20645 antibakteriyel test yöntemi nitel bir yöntemdir ve numunenin hangi ölçüde antibakteriyel özelliğe sahip olduğu konusunda yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle antibakteriyel etkinliğin olduğunu desteklemek için nicel bir yöntem olan AATCC 100 standardı da uygulanmıştır. Bu yöntemde *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri ile hazırlanan çözeltiden 250 µL alınarak 2,5x2,5 cm boyutlarında kesilen kumaş numunelere nüfuz etmesi için streil kapaklı bir kaba konulmuş, üzerine fosfat tampon çözeltisi ve deiyonize su eklendikten sonra çalkalanmıştır. Elde edilen ilk yöntemdeki numune 0 zamanındaki numune olarak isimlendirilir. 6 ve 24 saat olarak adlandırılan numuneler 37°C'de etüvde 6 saat ve 24 saat inkübe edildikten sonra DI su eklenen numunelerdir. Tüm numunelerden 100 µL ve 1000 µL'lik Eppendorf marka mikropipetler kullanılarak sulandırma yapılan solüsyonlar Mueller-Hinton II agar besiyerine ekilmiştir. İnkübasyondan sonra, agar plakaları üzerindeki bakteri kolonileri sayılarak, bakteri sayısındaki % azalma hesaplanmıştır.

4. BULGULAR (BULGULAR ve TARTIŞMA)

Pamuk kaplı kumaşlar öncelikle ALD ZnO ince film kaplanmış sonrasında fotodepoziyon yöntemi ile Ag NP ile kaplanmıştır. Kaplama yapılmamış ve kaplama yapılmış kumaş numuneler Şekil 4.1'de verilmiştir. Numunelerdeki renk değişimi kumaşlar üzerinde Ag nanoparçacıkların biriktiğini gösterir.Bu renk değişimi AG NP'ların nanaoboyuta indikçe renginde değişim olabileceğini de kanıtlar.



Şekil 4.1. Ham pamuk kumaş(a), Ag kaplı(b), ZnO kaplı(c) ve ZnO ve Ag kaplı pamuk kumaş(d)

4.1. FESEM Analizi Sonuçları

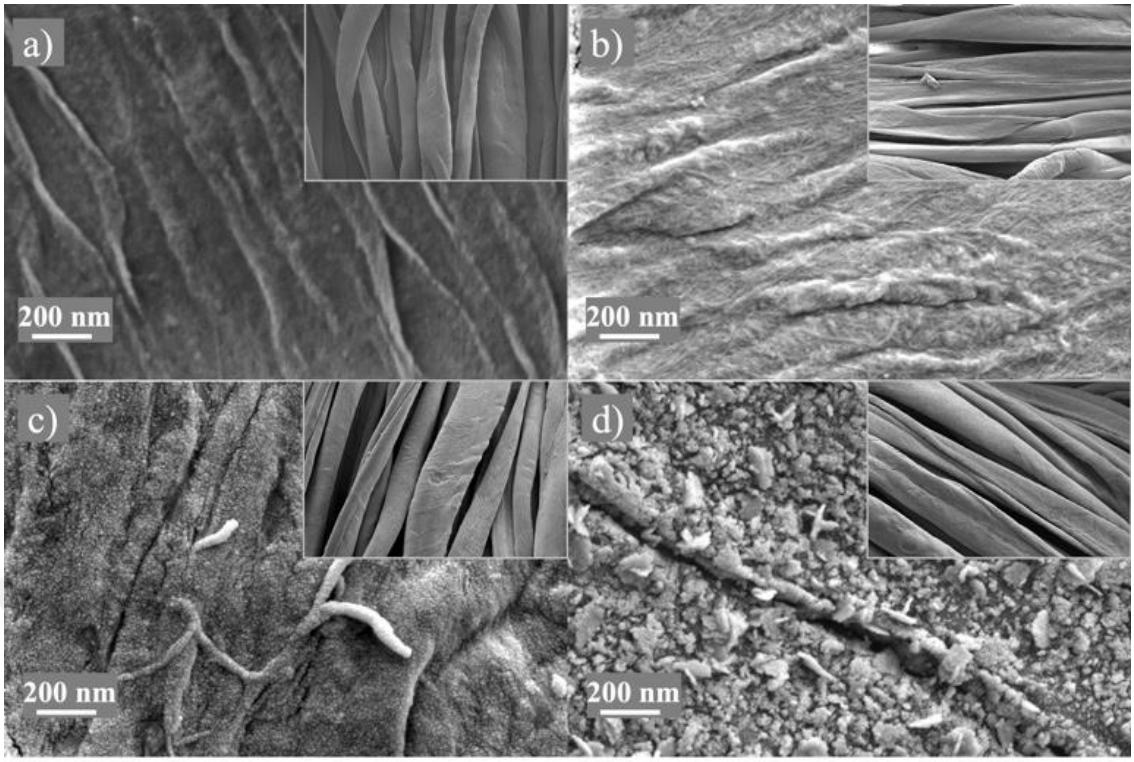
Kaplama yapılan numunelerin yüzey morfolojisi ve bileşimlerini incelemek için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Kaplama işlemi uygulanmamış, fotodeposzisyon yöntemi ile Ag nanopartikül biriktirilmiş, ALD yöntemi ile ZnO ince film kaplanmış ve ZnO kaplı kumaş üzerine Ag nanopartikül biriktirilmiş pamuk kumaşların FESEM analizi görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Numunelere 3-4 kV büyüklüğünde voltaj uygulanarak en uygun görüntüler alınmıştır.

Ham pamuk kumaşın yüksek büyütmeli FE-SEM görüntüleri Şekil 2a'da gösterilmiştir. İşlem görmemiş standart pamuklu kumaştaki pamuk liflerinin FE-SEM görüntüleri Şekil 4a ek görüntüsünde düz karakteristik gösterir. Ag nanopartikül biriktirilmiş pamuk

kumaşın FE-SEM görüntüleri Şekil 4b'de gösterilmektedir. Şekil 1‘de görülen Ag biriktirilmiş kumaştaki renk değişimi Ag nanopartiküllerinin pamuklu kumaş yüzeyinde biriktiğini göstermektedir (Halbur ve ark., 2016). Bu gümüş nanopartiküllerin boyutları küçük olduğu için FESEM görüntülerinde net olarak görülmemektedir fakat kumaş yüzeyinde Ag nanopartikülleri EDX'te tespit edilmiştir. ZnO ince film kaplı pamuklu kumaşın FE-SEM görüntüleri Şekil 4c'de gösterilmiştir. Organometalik ALD öncüsü DEZ(dietilzinc) suya karşı oldukça reaktif olduğu için bu öncülün selülozun monomer birimi başına altı hidroksil grubu ile kolayca reaksiyona girmesi beklenir, (Hyde ve ark., 2010;, Jur ve ark., 2011) hızla çekirdeklenir ve pamuklu kumaş üzerinde uygun bir metal oksit kaplama oluşturur.

ALD ile biriktirilen ZnO ince filmlerinin morfolojisi uyumlu ve tekdüzedir. Şekil 4c, ZnO ince filmlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Ag nanopartikül ile kaplanmış ZnO ince filmlerinin FE-SEM görüntüleri Şekil 4d'de gösterilmektedir. ZnO ile kaplanmış pamuk liflerinin yoğun Ag nanopartikülleri ile kaplandığı açıkça görülmektedir. Pamuklu kumaşların koyu dokusu, yüksek elektron yoğunluğuna sahip Ag nanopartiküllerinin varlığından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.1).

Sonuçlar, ZnO kaplı pamuk kumaşta biriken Ag nanopartiküllerinin ham pamuk üzerinde biriken Ag nanopartiküllerinden daha fazla olduğunu göstermektedir. ZnO - Ag ince filmlerin, saf ZnO ince filmlere göre daha kompakt bir mikro yapıya ve düzgün tanelere sahip olduğu görülmektedir. FESEM resmi, ZnO kaplı numunede biriken Ag partiküllerinin varlığını doğrular ve Ag partiküllerinin nano boyutlu olduğunu gösterir.



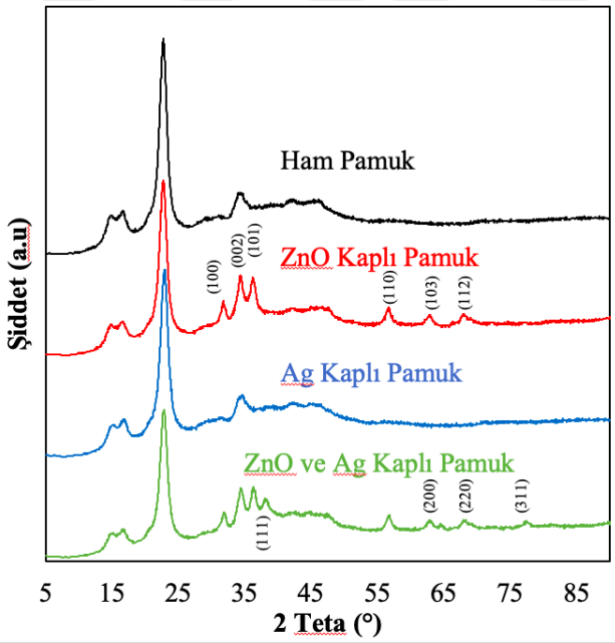
Şekil 4.2. Ham pamuk(a), Ag nanopartikül ile kaplanmış pamuk kumaş(b), ZnO ile kaplanmış pamuk kumaş(c) ve Ag nanopartikül ile kaplanmış ZnO kaplı kumaş (d) numunelerin FESEM görüntüleri

4.2. XRD Analizi Sonuçları

Ham pamuk kumaş, Ag NP biriktirilmiş, ZnO ince film kaplı ve ZnO kaplı kumaş üzerine Ag biriktirilmiş kumaş numunelerin XRD desenleri Şekil 4.2 ‘de gösterilmektedir. Ham pamuk numunelerinin XRD desenleri, kristal fazlı selüloz zincirleri nedeniyle bir dizi tepe noktası gösterir. 15 °, 17.2 °, 22.5 °, 34 °, 42.5 ° ve 46.8 ° 'de gözlenen zirveler liflerdeki selülozun yapısından gelir. (Kargarzadeh ve ark., 2012) Lifler ALD ZnO ile kaplandıktan sonra ZnO kaplı pamuğun XRD desenleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, ince filmdeki ZnO fazını doğrular. İlk üç tepe, selüloza ve ZnO ince filmlere atfedilen diğer zirvelere atfedilir. Diğer zirveler, ZnO ince filmlerin (100) (002), (101), (110), (103), (112) vurtzit yapısı gösterilmiştir. ZnO ALD, ham pamuk üzerinde fotodepozisyon işleminden önce, vurtzit kristal yapısıyla ilgili olarak Bragg tepelerinin mevcut olduğu bir polikristalin filmle sonuçlanır. ZnO kaplı pamuk üzerine Ag fotodepozisyonu gerçekleştirildikten sonra, kübik fazda elemental Ag'ye karşılık gelen Bragg zirveleri görülür. ZnO kaplı pamuklu kumaş üzerindeki Ag nanopartiküllerinin

kristalin özellikleri XRD desenleri ile görülmektedir. ZnO kaplı pamuklu kumaş üzerinde biriken Ag nanopartiküllerinin zirveleri gösterilmektedir. Bu XRD sonucu, ZnO kaplı pamuklu kumaşlar üzerinde biriken gümüşün kristal yapıda olduğunu göstermektedir. (El-Shishtawy ve ark., 2011) 2θ = 39 °, °, 64.5 ° ve 78,5 ° sırasıyla kübik Ag parçacıklarının (111), (220) ve (311) yansıma hatlarına atanmıştır(Gottesman ve ark., 2011; Alahmadi ve ark., 2018).

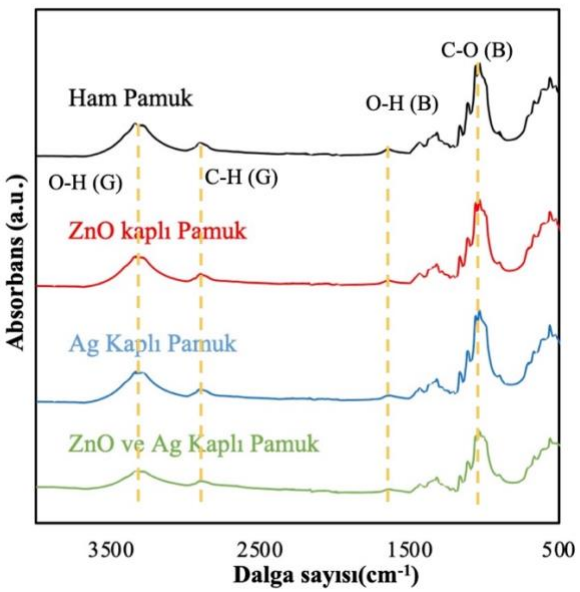
$AgNO_3$ çözeltisi içinde fotodepozisyon ile Ag NP biriktrilmiş pamuğun XRD desenleri, Şekil 4.3.'de gösterilen ham pamuk pikleri ile benzerdir. Bu numune, ham pamuk kumaşa benzer ve ham pamuk gibi kristal fazlı selüloz zincirleri içermektedir. Gümüş nanopartiküllerin küçük boyutu, gümüş biriktirilmiş numuneler için bozulmamış pamuk numunelerine benzer XRD sonuçları verir. Ag NP'lerin biriktiği Şekil4'te kumaşta görülen renk değişimi ile doğrulanır. Fakat ham pamuk üzerindeki gümüş nanopartiküllerin çok küçük olması XRD analizinde pamukla aynı desene sahip bir sonuç verir.



Şekil 4.3. Ham pamuk, Ag NP kaplı pamuk, ZnO kaplı pamuk ve Ag NP biriktirilmiş ZnO kaplı pamuk XRD deseni

4.3. FT-IR Analizi Sonuçları

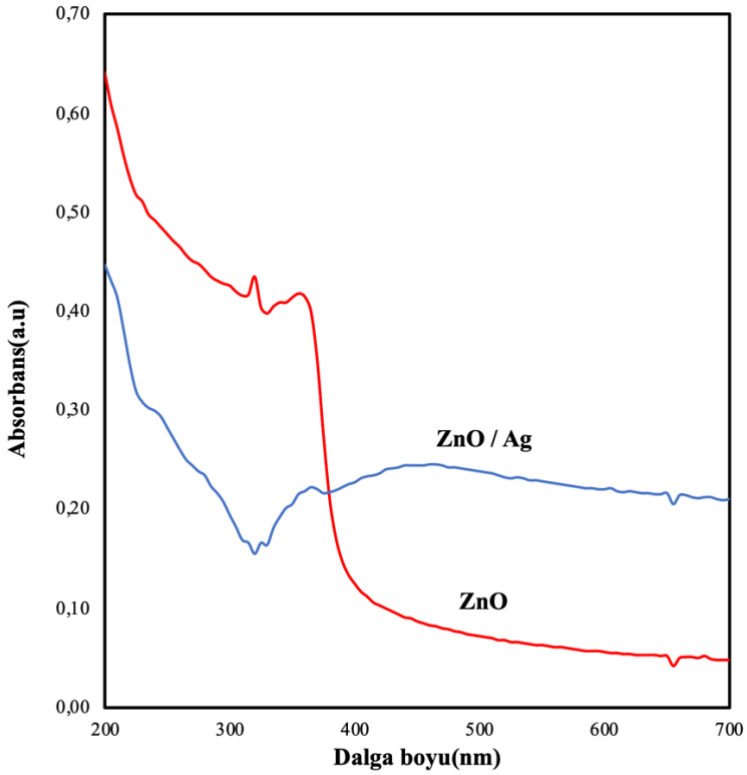
Kaplama yapılmamış, Ag nanopartikül biriktirilmiş, ZnO ince film ile kaplanmış ve ZnO ince film ve Ag nanopartikül ile kaplanmış pamuk kumaşların Fourier Transform İnfrared Spekroskopisi (FT-IR) analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçları Şekil 4.3.'te verilmiştir. FT-IR analizlerinde elde edilen spektrumlar 400-4000 cm^{-1} dalga boyları arasındadır. Kaplama yapılmamış pamuk kumaşların gösterdiği FT-IR absorbans spektrumları belirgindir. Yapısal olarak baktığımızda pamuk kumaşın yapısında selüloz formülünü görürüz. Kaplama yapılmamış pamuk kumaşta selülöz pikleri görülmektedir. Pamuklu kumaş (selüloz) zirveleri, diğer zirvelere göre baskın olmuştur. 3000 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} bölgelerindeki geniş zirveler selülozun adsorbe edilmiş su ve hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Selüloz için karakteristik zirveler gösteren bozulmamış pamuk kumaş spektrumudur. Aynı selüloz karakteristik FTIR piklerini gösterirler, O – H 3335 cm^{-1}, C-H 2900 ile 3000 cm^{-1} ve C – O 1060 cm^{-1}. (Choe ve ark., 2019; Abidi ve ark., 2008). Kaplama yapılmış kumaşların FT-IR spektrumları da kaplama yapılmamış pamuk kumaşın spektrumu ile benzerdir. 590 cm-1 civarında düşük frekanslarda ortaya çıkan bant, Zn-O bağları için karakteristik tepe noktasının eğilme titreşimine atfedilir. Gümüş birikimi yeni frekansların ortaya çıkmasına neden olmaz.



Şekil.4.4. FT-IR spektrum

4.4. UV-Vis Sonuçları

Kuvars cam üzerindeki ZnO ALD ince filmin UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve ZnO kaplı kuvars substratlar üzerine biriktirilen Ag-NP'lerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Ag fotodepozisyonundan önce, ZnO kaplı numunede renk değişimi söz konusu değildir. Güneş ışığı altında fotodeposziyon işlemi gerçekleştikten sonra, Ag-NP birikimi ile renk değişimi meydana gelir. ZnO kaplı numunenin (bant aralığı 3.37 eV) 380 nm' den daha küçük dalga boyunda bir absorpsiyon gösterdiği ve gümüş birikiminin bant boşluğunda önemli bir fark yaratmadığı görülür. ZnO kaplı numune için yaklaşık 380 nm'de kesilen bir absorpsiyon kenarı ZnO'nun elektronik geçişine atfedilir.(Patil ve ark., 2014) ZnO ve Ag nanopartikülleri arasındaki güçlü arayüzeysel elektronik bağlantı ZnO-Ag kaplı numunenin yüzey plazmon bandı belirgin şekilde genişlemesine sebep olur. ZnO-Ag nanoyapılarının UV-Vis spektrumları, Ag ve ZnO arasındaki etkileşimi kanıtlayan gümüş yüzey plazmonunun sebep olduğu, görünür bölgede 390-510 nm civarında tipik bant aralığı geçişi göstermiştir.



Şekil 4.5. UV-Vis Sonuçları

4.5. Antibakteriyel Test Sonuçları

$AgNO_3$'te bozulmamış pamuk, bozulmamış pamuk, $AgNO_3$'te ZnO kaplı pamuk kumaşların gram negatif (*E. coli*) ve gram pozitif (*S. aureus*) bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitelerini test etmek için standart ISO 20645 ve AATCC 100 testleri yapıldı.

4.5.1. ISO 20645

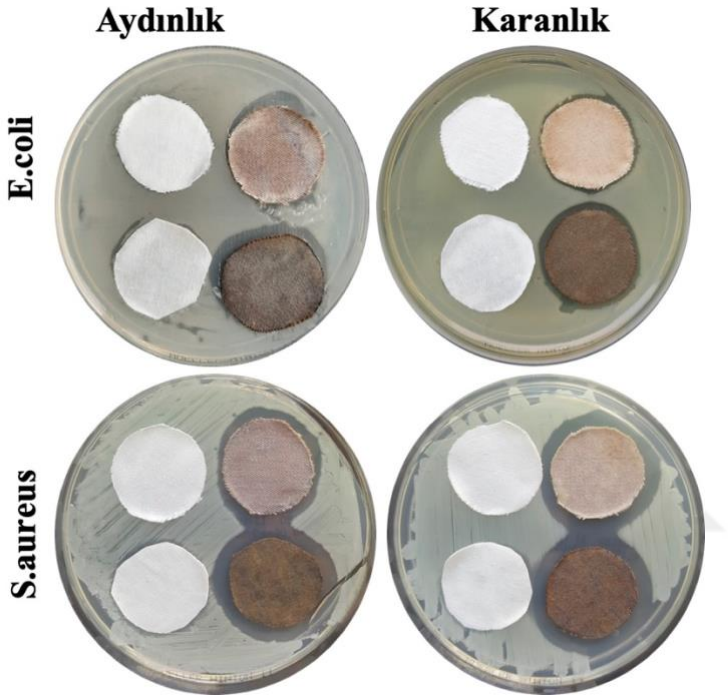
Tekstil kumaşlarının antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi için ISO 20645 agar difüzyon plaka testi 24 saat boyunca aydınlık ve karanlıkta inkübe edilen kumaş numunelerin agar difüzyon plakalarının görüntüleri Şekil 4.2.1.'de gösterilmektedir. Kaplama yapılmamış ham kumaş numuneler herhangi bir inhibisyon bölgesi göstermemiştir ve antibakteriyel etkinliğe sahip değildir. / Ham pamuk kumaş, *S. aureus* ve *E. coli*' ye karşı hiçbir inhibasyon bölgesi göstermez ve antibakteriyel etkinliğe sahip değildir.

Şekil 4.4.1 kontrol olarak kullanılan ham pamuk numunelerin herhangi bir antibakteriyel aktivite göstermediğini göstermektedir. *E. Coli* ve *S.aures*'un büyümesi, pamuk kumaşlara yüklenen gümüş tarafından tamamen engellenmiştir. Pamuk numunelerinde biriktirilen gümüş, her koşulda *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. Gümüş nanopartiküller (Ag-NP'ler) içeren saf pamuklu kumaşlar ve ZnO kaplı pamukların antibakteriyel aktiviteleri, her koşulda *S. aureus* ve *E.coli*' ye karşı yüksek aktivite göstermiştir. Bunun nedeni, Ag nanopartiküllerinden salınan Ag iyonunun bakteri hücre zarına nüfuz etmesiyle DNA çoğalmasının gecikmesine ve dolayısıyla bakteriyel birimin apoptozuna neden olmasıdır(Kang ve ark., 2016; Xue ve ark., 2012)

ZnO kaplı pamuk, aydınlık ortamda *S. aureus* ve *E. coli*' ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. ZnO kaplı pamuk, karanlık ortamda *S. aureus* bakterisine ve *E. coli*

bakterisine karşı küçük bir inhibisyon bölgesi göstermiştir. ZnO kaplı pamuk, S. aureus'a karşı *E. coli* bakterilerine göre daha fazla antibakteriyel etkinlik göstermiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, *S. aureus* bakterisinin hücre duvarı kalınlığı *E. coli*'ye göre daha zaıf olduğu için antibakteriyel etkinlik gösteren numunelerin *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitesi, *E. coli* bakterilerine göre daha yüksektir.

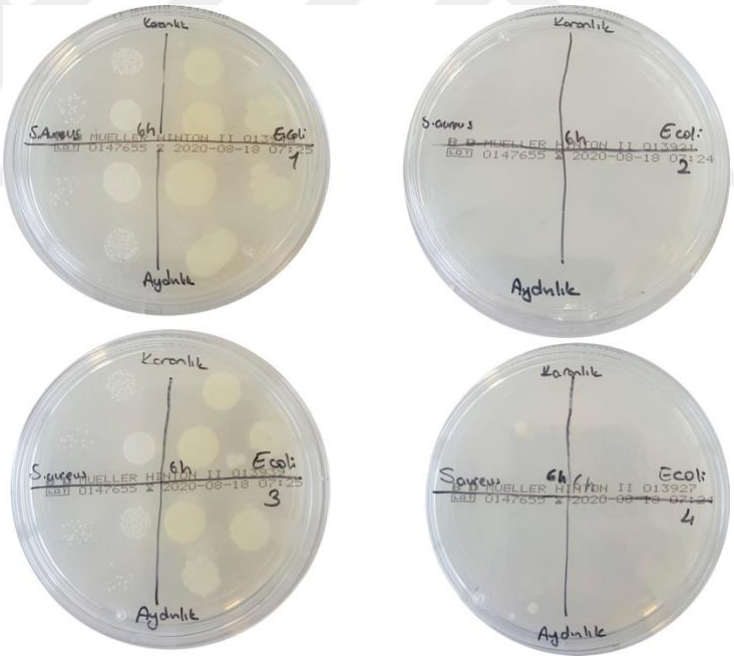


Şekil 4.6. Ham pamuk, Ag NP kaplı pamuk, ZnO kaplı pamuk ve Ag NP biriktirilmiş ZnO kaplı pamuk kumaşların karanlık ve aydınlık altında agar difüzyon antibakteriyel test sonuçları

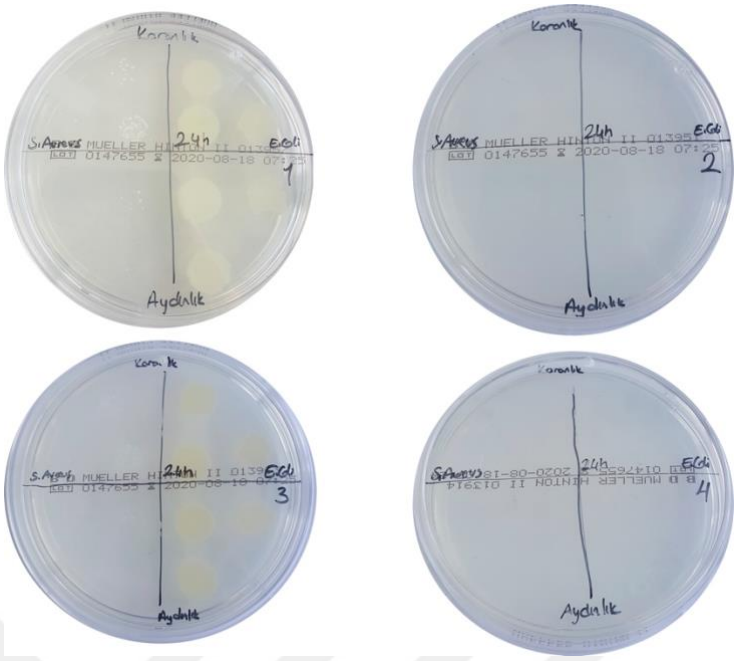
4.5.2. AATCC 100

Antibakteriyel etkinliğin desteklenmesi için nicel bir yöntem olan AATCC 100 standardı da uygulanmıştır. Bu yöntemde tekstil numuneleri seyreltilmiş bakteri solüsyonları içine daldırıltıktan sonra agar plakaları üzerine damlatılır. Sonrasında agar plakaları üzerindeki bakteri kolonileri sayılır. 6 ve 24 saat boyunca, karanlık ve aydınlık ortamda farklı seyreltideki bakteri solüsyonları içinde bekletilen ham pamuk, pamuk üzerine Ag biriktirilmiş, ZnO kaplı pamuk ve ZnO kaplı pamuk kumaş üzerine biriktirilmiş numunelerin AATCC 100 sonuçları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Kaplama

yapılmış numunelerin ham pamuk kumaşa göre daha iyi antibakteriyel etkinlik gösterdiği gözlenmiştir. ZnO ince film kaplı pamuk kumaşta Ag kaplı kumaşlara göre daha az etkinlik görülmüştür. ALD ZnO ince film kumaşların antibakteriyel etkinliğine sahip olduğu yapılan bir çalışmada (Diler ve ark., 2021) kanıtlanmıştır. Ag kaplı numunelerde Ag NP'ler bakterilerle temas ettiğinde bakterilerin hücre ölümüne sebep olduğu için daha fazla antibakteriyel etkinlik göstermiştir. ZnO kaplı kumaşlarda ZnO'nun fotokatalitik etkisinden dolayı Ag birikimi daha fazla olduğu için bakteri solüsyonuna geçen Ag NP'lerin daha fazla olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle de en fazla antibakteriyel etkinliğin ZnO ince film kaplı kumaş üzerine Ag biriktirilmiş numunede olduğu düşümülmektedir. Karanlık ve aydınlık ortamdaki antibakteriyel etkinlik karşılaştırıldığında/kıyaslandığında aydınlık ortamdaki antibakteriyel etkinlik daha fazladır.



Şekil 4.7. Ham pamuk(1), Ag NP kaplı pamuk(2), ZnO kaplı pamuk(3) ve Ag NP biriktirilmiş ZnO kaplı pamuk(4) kumaşların aydınlık ortamda AATCC100 antibakteriyel test sonuçları (6 saat)



Şekil 4.8. Ham pamuk (1), Ag NP kaplı pamuk (2), ZnO kaplı pamuk (3) ve Ag NP biriktirilmiş ZnO kaplı pamuk(4) kumaşların aydınlık ortamda AATCC100 antibakteriyel test sonuçları (24 saat)

5. SONUÇ

Teksil malzemelerine yeni özellikler kazandırmak için birden fazla yüzey modifkasyon yöntemi kullanılır. Sözü edilen çalışmada pamuk kumaşlar üzerine atomik katman biriktirme ince film yöntemi kullanılarak metal oksit çinko oksit (ZnO) ince filmi biriktirilmiş ardından fotodepozisyon yöntemi ile metaloksit olan Ag nanopartiküller biriktirilerek elde edilen kumaşların antibakteriyel etkinlikleri incelenmiştir. Antibakteriyel test sonuçlarında Ag nanopaçacık kaplı kumaş numunelerinin her iki bakteriye karşı karanlık ve aydınlık her iki ortamda da antibakteriyel etki gösterdiği gözlenmiştir. Ag kaplı numunelerin etrafında mikroorganzimaların azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma iki sebep ile açıklanabilir. İlk sebep metal iyonlarının hücre zarına zarar vererek mikroorganizmaların çoğalmasını, yaşamasını engellemesidir. İkinci sebep ise bakterilerin molekül yapısına zarar veren oksijen radikallerinin metal iyonları tarafından katalizlenmeleridir. Çinko oksit ince film ile kaplanmış pamuk kumaş üzerine biriktirilen Ag nanoaprçacık kaplı numunelerin pamuk kumaş üzerine Ag biriktirilmiş numunelere göre daha fazla antbakteriyel özellik gösterdiği düşünülmektedir. Bu çinkooksitin fotokatalist özellik göstermesine bağlı olarak daha bu numune üzerinde daha fazla Ag nanopartikül birikmesine bağlanır. Yapılan SEM analizlerinde de bu numune üzerinde daha fazla Ag biriktiği görülmüştür. Aynı zamanda çinko oksit ince film kaplı pamuk kumaş da antibakteriyel etkinlik göstermiştir.

Yapılan araştırmalar ve bulgular sonucunda numunelerin antibakteriyel özellikleri incelenmiştir ve beklenen sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmanın daha da geliştirilmesi için farklı alt malzemeler kullanılması, farklı kalınlıklarda ve farklı kimyasallarla film biriktirilmesi gibi parametreleri değiştirerek ve ayrıca kaplama yapılan numunelere yıkama ve sterilazyon işlemleri uygulanarak sonuçların incelenmesi ile önemli yeni bir akademik çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

Abidi, N., Hequet, E., Cabrales, L., Gannaway, J., Wilkins, T., Wells, L. W. (2008). Evaluating cell wall structure and composition of developing cotton fibers using fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science,* 107(1):, 476–486. https://doi.org/10.1002/app.27100

Abou El-Nour, K. M., Eftaiha, A. A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. A. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian journal of chemistry*, *3*(3), 135-140. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008

Akyildiz, H. I., Diler, S., & Islam, S. (2021). Evaluation of TiO2 and ZnO atomic layer deposition coated polyamide 66 fabrics for photocatalytic activity and antibacterial applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *39*(2), 022405. https://doi.org/10.1116/6.0000761

Alahmadi, N. S., Betts, J. W., Heinze, T., Kelly, S. M., Koschella, A., Wadhawan, J. D. (2018). Synthesis and antimicrobial effects of highly dispersed, cellulose-stabilized silver/cellulose nanocomposites. *RSC Advances,* 8(7):, 3646–3656. https://doi.org/10.1039/c7ra12280b

Booshehri, A. Y., Chun-Kiat Goh, S., Hong, J., Jiang, R., Xu, R. (2014). Effect of depositing silver nanoparticles on BiVO4 in enhancing visible light photocatalytic inactivation of bacteria in water. *Journal of Materials Chemistry A,* 2(17):, 6209–6217. https://doi.org/10.1039/c3ta15392d

Bosetti, M., Massè, A., Tobin, E., Cannas, M. (2002). Silver coated materials for external fixation devices: In vitro biocompatibility and genotoxicity. *Biomaterials,* 23(3):, 887–892. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00198-3

Chen, J., Luo, Y., Liang, Y., Jiang, J., Shen, G., Yu, R. (2009). Surface-enhanced Raman scattering for immunoassay based on the biocatalytic production of Silver nanoparticles. *Analytical Sciences,* 25(3):, 347–352. https://doi.org/10.2116/analsci.25.347

Chernousova, S., Epple, M. (2013). Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. Angewandte Chemie - *International Edition, Angew Chem Int Ed Engl*, 1636–1653. https://doi.org/10.1002/anie.201205923

Cho, K. H., Park, J. E., Osaka, T., & Park, S. G. (2005). The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. *Electrochimica Acta*, *51*(5), 956-960. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.071

Cho, M., Chung, H., Choi, W., Yoon, J. (2005). Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO2 photocatalytic disinfection. *Applied and Environmental Microbiology,* 71(1):, 270–275. https://doi.org/10.1128/AEM.71.1.270-275.2005

Choe, E. K., Lee, M., Park, K. S., Chung, C. (2019). Characterization of cotton fabric scouring by Fourier transform-infrared attenuated total reflectance spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry and water absorption measurements. *Textile Research Journal,* 89(12):, 2305–2315. https://doi.org/10.1177/0040517518790976

Clark, W. C., Vondjidis, A. G. (1965). An infrared study of the photocatalytic reaction between titanium dioxide and silver nitrate. *Journal of Catalysis,* 4(6):, 691–696. https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90269-1

Dubas, S. T., Pimpan, V. (2008). Green synthesis of silver nanoparticles for ammonia sensing. *Talanta*, 76(1):, 29–33. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.01.062

El-Shishtawy, R. M., Asiri, A. M., Abdelwahed, N. A. M., Al-Otaibi, M. M. (2011). In situ production of silver nanoparticle on cotton fabric and its antimicrobial evaluation. *Cellulose,* 18(1):, 75–82. https://doi.org/10.1007/s10570-010-9455-1

Esfandiari, N., Simchi, A., Bagheri, R. (2014). Size tuning of Ag-decorated TiO_2 nanotube arrays for improved bactericidal capacity of orthopedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part A,* 102(8):, 2625–2635. https://doi.org/10.1002/jbm.a.34934

George, S. M., Ott, A. W., Klaus, J. W. (1996). Surface chemistry for atomic layer growth. *Journal of Physical Chemistry,* 100(31):, 13121–13131. https://doi.org/10.1021/jp9536763

George, Steven M. (2010). Atomic layer deposition: An overview. *Chemical Reviews,* 110(1):, 111–131. https://doi.org/10.1021/cr900056b

Gottesman, R., Shukla, S., Perkas, N., Solovyov, L. A., Nitzan, Y., Gedanken, A. (2011). Sonochemical coating of paper by microbiocidal silver nanoparticles. *Langmuir,* 27(2):, 720–726. https://doi.org/10.1021/la103401z

Gurunathan, S., Lee, K. J., Kalishwaralal, K., Sheikpranbabu, S., Vaidyanathan, R., Eom, S. H. (2009). Antiangiogenic properties of silver nanoparticles. *Biomaterials,* 30(31):, 6341–6350. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.08.008

Halbur, J. C., Padbury, R. P., & Jur, J. S. (2016). Silver decorated polymer supported semiconductor thin films by UV aided metalized laser printing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films,* 34(3), 031402. https://doi.org/10.1116/1.4947011

Hyde, G. K., Scarel, G., Spagnola, J. C., Peng, Q., Lee, K., Gong, B., Roberts, K. G., Roth, K. M., Hanson, C. A., Devine, C. K., Stewart, S. M., Hojo, D., Na, J. S., Jur, J. S., Parsons, G. N. (2010). Atomic layer deposition and abrupt wetting transitions on nonwoven polypropylene and woven cotton fabrics. *Langmuir,* 26(4):, 2550–2558. https://doi.org/10.1021/la902830d

Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V., Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: Chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences, Isfahan University of Medical Sciences(IUMS)* , 385–406. Tarihinde adresinden erişildi /pmc/articles/PMC4326978/

Islam, S., & Akyildiz, H. I. (2021). Immobilization of ZnO thin films onto fibrous glass substrates via atomic layer deposition and investigation of photocatalytic activity. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 32(22), 27027-27043.

Jain, P., Pradeep, T. (2005). Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter. *Biotechnology and Bioengineering,* 90(1):, 59–63. https://doi.org/10.1002/bit.20368

Jeong, S. H., Yeo, S. Y., Yi, S. C. (2005). The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers. *Journal of Materials Science* 2005 40:20, 40(20):, 5407–5411. https://doi.org/10.1007/S10853-005-4339-8

Johnson, R. W., Hultqvist, A., Bent, S. F. (2014). A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Materials Today, Elsevier B.V.* , 236–246. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026

Jur, J. S., Sweet, W. J., Oldham, C. J., Parsons, G. N. (2011). Atomic layer deposition of conductive coatings on cotton, paper, and synthetic fibers: Conductivity analysis and functional chemical sensing using “all-fiber” capacitors. *Advanced Functional Material*s, 21(11):, 1993–2002. https://doi.org/10.1002/adfm.201001756

Kang, C. K., Kim, S. S., Kim, S., Lee, J., Lee, J. H., Roh, C., Lee, J. (2016). Antibacterial cotton fibers treated with silver nanoparticles and quaternary ammonium salts. *Carbohydrate Polymers,* 151:, 1012–1018. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.043

Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., Sheltami, R. M. (2012). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose,* 19(3):, 855–866. https://doi.org/10.1007/s10570-012-9684-6

Klingshirn, C., Fallert, J., Zhou, H., Sartor, J., Thiele, C., Maier-Flaig, F., Schneider, D., Kalt, H. (2010). 65 years of ZnO research - old and very recent results. *physica status solidi (b),* 247(6):, 1424–1447. https://doi.org/10.1002/pssb.200983195

Knoops, H. C., Potts, S. E., Bol, A. A., & Kessels, W. M. M. (2015). Atomic layer deposition. In Handbook of Crystal Growth (pp. 1101-1134). North-Holland https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00027-5

Kumar, S. G., Rao, K. S. R. K. (2015). Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *RSC Advances, Royal Society of Chemistry* , 3306–3351. https://doi.org/10.1039/c4ra13299h

Kut, D., Orhan, M., Güneşoğlu, C., & Özakın, C. (2005). Effects of environmental conditions on the antibacterial activity of treated cotton knits. http://hdl.handle.net/11452/21499

Kwak, H. W., Kim, J. E., & Lee, K. H. (2019). Green fabrication of antibacterial gelatin fiber for biomedical application. *Reactive and Functional Polymers, 136, 86-94.xhttps://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.12.020*

Lala, N. L., Ramaseshan, R., Bojun, L., Sundarrajan, S., Barhate, R. S., Ying-jun, L., & Ramakrishna, S. (2007). Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants. *Biotechnology and bioengineering*, *97*(6), 1357-1365. https://doi.org/10.1002/bit.21351

Landage S. M. and Wasif A. I. (2012). Nanosilver - An Effective Antimicrobial Agent For Finishing of Textiles. *International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies,* 4(1):, 66–78.

Lee, Y., Kim, E., Park, Y., Kim, J., Ryu, W., Rho, J., & Kim, K. (2018). Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications. *Journal of Materiomics, 4(2),* 83-94. https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.01.004

Leskelä, M., Niinistö, J., Ritala, M. (2014). Atomic Layer Deposition. Comprehensive Materials Processing : *Comprehensive Materials Processing (C. 4), Elsevier Ltd*: , 101–123. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00401-5

Li, W. R., Xie, X. B., Shi, Q. S., Zeng, H. Y., Ou-Yang, Y. S., Chen, Y. Ben (2010). Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. *Applied Microbiology and Biotechnology,* 85(4):, 1115–1122. https://doi.org/10.1007/s00253-009-2159-5

Lifler, A. (2006). ANTIMICROBIAL FIBERS (C. 16).

Lok, C. N., Ho, C. M., Chen, R., He, Q. Y., Yu, W. Y., Sun, H., Tam, P. K. H., Chiu, J. F., Che, C. M. (2006). Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. *Journal of Proteome Research,* 5(4):, 916–924. https://doi.org/10.1021/pr0504079

Luo, S., Van Ooij, W. J. (2002). Surface modification of textile fibers for improvement of adhesion to polymeric matrices: A review. *Journal of Adhesion Science and Technology,* Taylor & Francis Group : , 1715–1735. https://doi.org/10.1163/156856102320396102

Landage, S. M., & Wasif, A. I. (2012). Nanosilver–an effective antimicrobial agent for finishing of textiles. *International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies*, *4*(1), 66-78.

Murdock, R. C., Braydich-Stolle, L., Schrand, A. M., Schlager, J. J., Hussain, S. M. (2008). Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique. *Toxicological Sciences,* 101(2):, 239–253. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfm240

Oviroh, P. O., Akbarzadeh, R., Pan, D., Coetzee, R. A. M., Jen, T.-C. (2019). New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. *Science and Technology of Advanced Materials,* 20(1):, 465–496. https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694

Patil, S. S., Patil, R. H., Kale, S. B., Tamboli, M. S., Ambekar, J. D., Gade, W. N., Kolekar, S. S., Kale, B. B. (2014). Nanostructured microspheres of silver @ zinc oxide: an excellent impeder of bacterial growth and biofilm. *Journal of Nanoparticle Research,* 16(11):. https://doi.org/10.1007/S11051-014-2717-3

PATRA, K. (2013). Application of nanotechnology in textile engineering: An overview. *Journal of Engineering and Technology Research,* 5(5):, 104–111. https://doi.org/10.5897/jetr2013.0309

P.erelshtein, I., Ruderman, Y., Perkas, N., Traeger, K., Tzanov, T., Beddow, J., Joyce, E., Mason, T. J., Blanes, M., Mollá, K., Gedanken, A. (2012). Enzymatic pre-treatment as a means of enhancing the antibacterial activity and stability of ZnO nanoparticles sonochemically coated on cotton fabrics. *Journal of Materials Chemistry,* 22(21):, 10736–10742. https://doi.org/10.1039/c2jm31054f

Pollini, M., Russo, M., Licciulli, A., Sannino, A., & Maffezzoli, A. (2009). Characterization of antibacterial silver coated yarns. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *20*(11), 2361-2366. https://doi.org/10.1007/s10856-009-3796-z

Popescu, M. C., Ungureanu, C., Buse, E., Nastase, F., Tucureanu, V., Suchea, M., Draga, S., Popescu, M. A. (2019). Antibacterial efficiency of cellulose-based fibers covered with ZnO and Al 2 O 3 by Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science,* 481:, 1287–1298. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.268

Purwar, R., & Joshi, M. (2004). Recent Developments in Antimicrobial Finishing of Textiles--A Review. AATCC review, 4(3).

Puvvada, R. U., Wooding, J. P., Bellavia, M. C., McGuinness, E. K., Sulchek, T. A., Losego, M. D. (2019). Bacterial Growth and Death on Cotton Fabrics Conformally Coated with ZnO Thin Films of Varying Thicknesses via Atomic Layer Deposition (ALD). *JOM,* 71(1):, 178–184. https://doi.org/10.1007/s11837-018-3154-z

Ren, C., Yang, B., Wu, M., Xu, J., Fu, Z., lv, Y., Guo, T., Zhao, Y., Zhu, C. (2010). Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance. *Journal of Hazardous Materials,* 182(1–3):, 123–129. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.141

Rigby, A. J., Anand, S. C., Horrocks, A. R. (1997). Textile materials for medical and healthcare applications. *Journal of the Textile Institute,* 88(3):, 83–93. https://doi.org/10.1080/00405009708658589

Ritala, M., & Leskelä, M. (2002). Atomic layer deposition. In *Handbook of Thin Films* (103-159). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-012512908-4/50005-9

Sarina, S., Waclawik, E. R., Zhu, H. (2013). Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry, Royal Society of Chemistry ,* 1814–1833. https://doi.org/10.1039/c3gc40450a

Sondi, I., Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science,* 275(1):, 177–182. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.012

Sun, Y., Xia, Y. (2002). Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science,* 298(5601):, 2176–2179. https://doi.org/10.1126/science.1077229

Suntola, T., Antson, J. (1977). Method for producing compound thin films. *US Patent* 4,058,430.

Syafiuddin, A., Salmiati, Salim, M. R., Beng Hong Kueh, A., Hadibarata, T., Nur, H. (2017). A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society,* 64(7):, 732–756. https://doi.org/10.1002/jccs.201700067

Theerthagiri, J., Salla, S., Senthil, R. A., Nithyadharseni, P., Madankumar, A., Arunachalam, P., Maiyalagan, T., Kim, H. S. (2019). A review on ZnO nanostructured materials: Energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology, Institute of Physics Publishing*: , 392001. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab268a

Tsai, T.-T., Huang, T.-H., Chang, C.-J., Yi-Ju Ho, N., Tseng, Y.-T., Chen, C.-F. (2017). Antibacterial cellulose paper made with silver-coated gold nanoparticles. S*cientific Reports* 2017 7:1, 7(1):, 1–10. https://doi.org/10.1038/s41598-017-03357-w

Wang, L., Hu, C., Shao, L. (2017). The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *International Journal of Nanomedicine*, Volume 12:, 1227–1249. https://doi.org/10.2147/IJN.S121956

Wang, N., Sun, C., Zhao, Y., Zhou, S., Chen, P., Jiang, L. (2008). Fabrication of three-dimensional ZnO/TiO2 heteroarchitectures via a solution process. *Journal of Materials Chemistry,* 18(33):, 3909–3911. https://doi.org/10.1039/b809385g

Wu, J. J., Tseng, C. H. (2006). Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. *Applied Catalysis B: Environmental,* 66(1–2):, 51–57. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.013

Wenderich, K., & Mul, G. (2016). Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review. *Chemical reviews,* 116(23), 14587-14619. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327

Xue, C. H., Chen, J., Yin, W., Jia, S. T., & Ma, J. Z. (2012). Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. *Applied surface science*, *258*(7), 2468-2472. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.074

Zhao, G., Stevens, S. E. (1998). Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion. *BioMetals*, 11(1):, 27–32. https://doi.org/10.1023/A:1009253223055.

Zielińska, A., Skwarek, E., Zaleska, A., Gazda, M., & Hupka, J. (2009). Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. *Procedia Chemistry*, *1*(2), 1560-1566.