

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**SUSUZ ORTAMDA ELEKTROKİMYASAL OLARAK ANTİBAKTERİYEL CU-
AG KOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Gülistan AÇAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

I. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR
II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Basri OMAÇ

TUNCELİ – 2022

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SUSUZ ORTAMDA ELEKTROKİMYASAL OLARAK ANTİBAKTERİYEL CU-
AG KOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Gülistan AÇAR
(190090021)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

I. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR
II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Basri OMAÇ

TUNCELİ – 2022

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SUSUZ ORTAMDA ELEKTROKİMYASAL OLARAK ANTİBAKTERİYEL CU-
AG KOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER ve İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANA BİLİM DALI

Bu Tez .. / .. / 2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....	İmza:.....	İmza:.....
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR (Munzur Üniversitesi)	Prof. Dr. Habibe ÖZMEN (Munzur Üniversitesi)	Dr. Öğr. Üyesi Naim ASLAN (Munzur Üniversitesi)
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Stratejik Hammaddeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu çalışma, 120Z733 numaralı TÜBİTAK 3501 projesi kapsamında sağlanan analitik/teknolojik altyapı tarafından desteklenmiştir. Munzur Üniversitesi BAP birimi tarafından AYPMUB021-01 proje kodu ile projenin gerçekleştiği fiziki mekan altyapısına katkıda bulunulmuştur.

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğraflar kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Gülistan AÇAR

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardım ve desteklerinden dolayı danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR'e teşekkürlerimi sunarım. Antibakteriyel test çalışmalarında yardımlarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Basri OMAÇ'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışması boyunca çalışma arkadaşlarım Mücahit OFLAZ, Hacı Mehmet AYDOĞDU, Ferzan FİDAN'a teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmayı 120Z733 no'lu proje ile destekleyen TUBİTAK'a teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans çalışmamın her aşamasında, bana her zaman destek olan ve göstermiş olduğu fedakârlıklar dolayısıyla eşim Mikail AÇAR'a teşekkür ederim.

Gülistan AÇAR
TUNCELİ-2022



İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	V
TABLOLAR LİSTESİ.....	VI
SEMBOLLER LİSTESİ.....	VII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	VIII
ÖZET.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Metaller	2
1.2. Alaşımlar	2
1.3. Biyomedikal Amaç ve Uygulamalar	4
1.4. Bakteri ve Metal Alaşımı Arasındaki Etkileşim	5
1.5. Ag ve Cu İçeren Kaplamalar	7
1.6. Antibakteriyel Metallerin ve Alaşımların Avantajları ve Dezavantajları	7
1.7. Antibakteriyel Alaşım Elementi Seçimi	8
1.7.1. Ag	12
1.7.2. Co	12
1.7.3. Ce	13
1.7.4. Cu	13
1.8. Antibakteriyel Ölçüm Standartları	15
1.9. Antibakteriyel Paslanmaz Çelikler	16
1.9.1. Çeliklerin yapısal bileşimlerine göre antibakteriyel özellikleri	16
1.10. Ag veya Cu İçeren Yüzey Kaplamaları	21
1.11. La ₂ O ₃ içeren Yüzey Kaplama	22
1.12. Antibakteriyel ve Anti-korosif Malzeme Hazırlama Teknikleri	25
1.12.1 Elektrokimyasal kaplama	25
1.12.2. Su içermeyen elektrokimyasal işlemler	27
1.12.3. İyonik sıvılar	28
1.12.4. Derin ötektik sıvılar	31
1.12.5. İyonik sistemlerde elektrokimyasal kaplama	36
1.13. Yüzey Modifikasyonu ile Bakteri Direnci	39
1.14. Çalışmanın Amacı	41
2. MATERYAL VE METOT.....	43
2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	43
2.2. Çözeltilerin Hazırlanması	43
2.3. Elektrokimyasal Kaplama Hücrelerinin Hazırlanması	43
2.4. Elektrokimyasal Teknikler	44
2.4.1. İyonik sıvılarda referans elektrot	44
2.4.1.1. Yalancı referans elektrot	46
2.4.1.2. Referans elektrot seçimi	46
2.4.2. Dönüşümlü voltametre tekniği	47
2.4.3. Pals akım uygulaması	50
2.4.3.1. Pals sistemlerinde elektriksel çift tabaka	52
2.4.3.2. Pals sistemlerinde kütle transferi	53

2.4.4. Yüzey görüntüleme teknikleri	54
2.4.4.1. Taramalı elektron mikroskopu	54
2.4.4.2. Optik mikroskop.....	55
2.4.5. X-ray difraksiyon	56
2.5. Elektrokimyasal Kaplama Cihazları	58
2.5.1. AC/DC güç kaynağı.....	58
2.5.2. Pals güç kaynağı	59
2.6. Elektrokimyasal Kaplama için Numune Hazırlanması.....	59
2.7. Bakteri Kültürlerinin Hazırlanması.....	59
2.7.1. İnokulum hazırlanması.....	60
2.7.2. Hazırlanan metal yüzeylerin antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi.....	60
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	61
3.1. Antibakteriyel Kaplama Yapılacak Yüzeylerin Analizi	61
3.2. Elektrokimyasal Kaplama Banyosu Formülasyon Seçimi	64
3.3. Elektrokimyasal Kaplama Performansının Disk Elektrot İncelemesi.....	67
3.4. Mikro Boyuttan Makro Boyuta Geçiş.....	72
3.5. Çelik Üzerine Yığın Kaplama Prosesleri.....	73
3.6. Büyük Yüzey Pals Elektrokimyasal Kaplama Şartlarının Optimizasyonu.....	76
3.7. Büyük Yüzey DC Elektrokimyasal Kaplama Şartlarının Optimizasyonu.....	78
3.8. DC Kaplama Sonuçlarının SEM-EDS Analizi	78
3.9. Hazırlanan Yüzeylerin Antibakteriyel Davranışı.....	82
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
5. KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Mühendislik malzemelerinin tarihsel evrimi.....	3
Şekil 1.2. Modern çağda malzeme çeşitliliğindeki patlama.....	3
Şekil 1.3. Paslanmaz çeliğin Cu içeriği ile antibakteriyel oranı arasındaki ilişki.....	19
Şekil 1.4. La_2O_3 NP tarafından indüklenen bakteriyel toksisiteyi temsil eden mekanizma.....	24
Şekil 1.5. Lazer dokuma ile Cu ve LT-Cu'daki canlı ve ölü bakteriler.....	40
Şekil 1.6. Cu ve LT-Cu' nun E. coli' ye karşı temas öldürme etkinliği.....	40
Şekil 1.7. Cu ve LT-Cu ile bakteri öldürmenin zaman profili.....	41
Şekil 2.1. Döngüsel voltamogram için potansiyel-zaman profili.....	48
Şekil 2.2. Darbe modülasyonunun farklı türleri.....	51
Şekil 2.3. Orta etki için elektriksel çift katmanın kapasitansının etkisi.....	53
Şekil 2.4. SEM'in şematik gösterimi.....	55
Şekil 2.5. Bragg yasasının şematik gösterimi.....	58
Şekil 3.1. Akış şeması.....	63
Şekil 3.2. Dönüşümlü voltametre çalışması A.....	64
Şekil 3.3. Viskozite ve iletkenlik grafiği A.....	65
Şekil 3.4. Viskozite ve iletkenlik grafiği B.....	66
Şekil 3.5. Dönüşümlü voltametre çalışması B.....	68
Şekil 3.6. İntegral alanları grafiği.....	69
Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametre grafiği C.....	69
Şekil 3.8. Yığın kaplama görüntüsü.....	71
Şekil 3.9. AISI 430 çelik yüzeyin kaplama öncesi optik mikroskop görüntüsü.....	73
Şekil 3.10. Bakır kaplaması (Pals) altlık yüzey görüntüsü.....	74
Şekil 3.11. AISI 430 yüzeyi Nikel kaplama görüntü karşılaştırılması.....	76
Şekil 3.12. PED ve PRED sistemi kaplama görüntüleri.....	77
Şekil 3.13. Saf Cu ve Cu-Ag alaşımı elde edilmiş kaplamaların fotoğrafı.....	78
Şekil 3.14. DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin (%21Ag) SEM-EDS görüntüsü.....	80
Şekil 3.15. DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin (%16 Ag) SEM-EDS ve Ag dağılımı için yüzeyin EDS görüntüsü.....	81
Şekil 3.16. DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin (%2 Ag) SEM-EDS ve Ag dağılımı için yüzeyin EDS görüntüsü.....	82
Şekil 3.17. Kaplama yüzeylerindeki Salmonella bakterisinin iki saat sonraki azalım miktarı.....	83
Şekil 3.18. Kaplama yüzeylerindeki Listeria monocytogenes bakterisinin iki saat sonraki azalım miktarı.....	84

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Metal alaşımları için antibakteriyel stratejiler.....	6
Tablo 1.2. Farklı bakteriler için minimum inhibitör konsantrasyonu (MIC)	9
Tablo 1.3. Metal iyonlarının hücre toksisitesi (LD50)	10
Tablo 1.4. Katı malzemelerin antibakteriyel etkinliğinin ölçümü için bazı Standartlar.....	15
Tablo 1.5. Antibakteriyel paslanmaz çelikler.....	17
Tablo 1.6. İyonik sıvılarda yaygın olarak kullanılan katyonlar ve anyonlar.....	30
Tablo 1.7. Derin ötektik sıvıların genel formülasyonu	32
Tablo 1.8. Kolin klorür karıştırılmış çeşitli metal tuzları ve amidler (2:1) için donma sıcaklıkları.....	34
Tablo 1.9. 298 K'da çeşitli iyonik sıvıların viskozitesi ve iletkenliği.....	35
Tablo 2.1. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar ve saf metaller.....	43
Tablo 3.1. DES çözeltileri içinde molar oranda çözünen metal tuzları.....	66
Tablo 3.2. Farklı çelik gruplarının elemental analiz tablosu.....	72
Tablo 3.3. Çelik üzerine kaplama çalışmaları sırasında kullanılan çözeltilerin formülasyonları.....	73
Tablo 2.4. Bakır kaplamasının altlık yüzeye yapışma problemini çözmek için uygulanan adımlar.....	75
Tablo 3.5. PED tekniğinde uygulanan değerler.....	77
Tablo 3.6. PRED tekniğinde uygulanan değerler.....	77
Tablo 3.7. Doğru akım güç kaynağı ile yapılan elektrokimyasal kaplama banyolarının özellikleri.....	78
Tablo 3.8. Antibakteriyel için ön karakterizasyonu tamamlanmış elektrokimyasal Cu ve Cu-Ag kaplamaların çalışma şartları ve içerdikleri Ag oranları.....	79

SEMBOLLER LİSTESİ

μM	: Mikrometre
μl	: Mikrolitre
n	: Elektron numarası
μm	: Mikrometre
mV	: Milivolt
μA	: Mikroamper
Ev	: Elektronvolt
V	: Volt
LD50	: %50 hücre ölümüne neden olan değer
MRSA USA300	: Antibiyotiğe dirençli bakteriler
IP	: Tepe akım yoğunluğu
IA	: Ortalama akım yoğunluğu
tc	: Katodik darbe süresi
IL	: Darbede akım yoğunluğunu sınırlama
IG	: DC'de akım yoğunluğunu sınırlama
TOFF	: Darbe biriktirmede akımsız akış
Ton	: Darbe biriktirmede akım akışı

KISALTMALAR LİSTESİ

HEA	: Yüksek entropili alaşımlar
NIR	: Yakın kızılötesi
CFU	: Koloni
MIC	: Minimum inhibitör konsantrasyonunu
MEM	: Minimum gerekli ortam
DMEM	: Dulbecco'nun değiştirilmiş Eagle ortamı
FBS	: Fetal sığır serumu
FCS	: Fetal buzağı serumu
RPMI	: Roswell Park Memorial Institute-a hücre kültürü ortamı
EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
MRSA	: Metisiline dirençli <i>Staphylococcus aureus</i> bakterisi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
NP	: Nanopartikül
ROS	: Reaktif oksijen türlerini
DES	: Derin ötektik çözücüler
HBD	: Hidrojen bağ vericileri
LT	: Laser ile dokuma
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
OSHA	: İş Güvenliği ve Sağlığı İdaresi
REACH	: Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi ve İzni
EDS	: Enerji Dispersiv Spektrum
ABS	: Akrilonitril bütadien stiren
IUPAC	: Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DC	: Doğru akım
PED	: Pals elektrokimyasal kaplama
PRC	: Darbe Ters Akımı
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
AC	: Alternatif akım

ÖZET

Çelik en basit anlamda dayanıklı malzeme grubunun temel bileşeni olup medikal uygulamalardan gıda üretim taşınım sistemlerine kadar her alanda kullanılmaktadır ancak farklı alaşım elementlerinden oluşan çelikler birçok yüzey gibi bakteri oluşumuna üremesine ortam hazırlayabilmektedir. Bu yüzden antibakteriyel teknolojiler üzerine araştırmalar önem arz etmektedir. Son zamanlarda antibakteriyel metal alaşımları üzerine yapılan araştırmalarda, Cu ve Ag içeren metal alaşımlarının antibakteriyel etkiye sahip olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışmanın amacı yeşil sıvılar olarak literatürde yer bulmuş derin ötektik sıvılar içinde elektrokimyasal kaplama ile antibakteriyel Cu-Ag alaşımı elde etmek ve elde edilen kaplamaların antibakteriyel özelliklerinin bir kısmını incelemektir. Bu çalışmada kaplanacak altlık malzeme AISI 430 serisi olarak seçilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin elektrokimyasal analizleri potansiyostat cihazı ile elde edilen kaplamaların yüzey morfolojisi yüksek çözünürlüklü optik mikroskop, SEM-EDS cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda 20 µm üzerinde Cu-Ag alaşımları çelik altlık malzeme üzerinde elde edilmiş olup anti bakteriyel analizler de Salmonella bakterisinin konsantrasyonunun gümüş oranı azalmasından negatif etkilendiği ancak *Pilisteria monocytogenes* bakterisine karşı bu etkinin varlığı gözlemlenmemiştir. Genel olarak antibakteriyel testler sonucunda farklı gümüş oranlarının kaplama yüzeylerinde farklı bakteri çeşidine göre farklı etki meydana getirdiği görülmüştür. Genel anlamda Ag ve Cu ile kaplanan metallerin antibakteriyel etkiye sahip olduğu ortaya konmuş olup medikal uygulamalardan gıda sektörüne kadar kullanılmakta olan çelik yüzeylerde bu kaplamaların uygulanmasının faydalı olacağı görülmüştür.

Anahtar Kelime: Cu, Ag, DES, *Salmonella*, *Pilisteria monocytogenes*

ABSTRACT

Electrochemical Production of Antibacterial Cu-Ag Composites in non-aqueous Media, and Their Characterization.

Steel is the major component of the durable material group in the simplest sense, and is used in all areas, from medical applications to food production transport systems. However, steels consisting of different alloying elements can prepare a suitable media for bacterial formation and reproduction, like many surfaces. Therefore, research on antibacterial technologies has crucial importance. Recently, studies on antibacterial metal alloys have shown that metal alloys containing Cu and Ag have antibacterial effects. The aim of this study is to obtain an antibacterial Cu-Ag alloy by electrochemical coating in deep eutectic solvents, which have been found in the literature as green liquids, and to examine some of the antibacterial properties of the obtained coatings. In this study, deep eutectic solvents were employed as electrolytic medium, and the substrate material to be electrochemically coated was chosen as AISI 430 series steel. Electrochemical analyzes of the prepared solutions were carried out with a potentiostat device, and the surface morphology of the obtained coatings was carried out with a high resolution optical microscope and SEM-EDS devices. As a result, Cu-Ag alloys over 20 μm were obtained on the steel substrate, and in antibacterial analyzes, the concentration of *Salmonella* bacteria was negatively affected by the decrease in the silver ratio, but this effect was not observed against *Pilisteria monocytogenes* bacteria. In general, it has been detected that different silver ratios have different effects on the coating surfaces according to different bacteria types. Clearly, it has been shown that metals coated with Cu-Ag alloys have antibacterial effects, and will be favorable using on steel surfaces applied from medical applications to the food sector.

Keywords: Cu, Ag, DES, *Salmonella*, *Pilisteria monocytogenes*

1. GİRİŞ

Paslanmaz çelik; titanyum ve alaşımları, kobalt alaşımları gibi farklı metaller ve alaşımlar, yüksek mukavemetleri, iyi aşınma direnci, iyi korozyon direnci, yüksek yorulma özellikleri ve iyi biyouyumlulukları nedeniyle diş implantları, kalça ve diz gibi farklı klinik vakaların tedavisi için kullanım yeri amacına göre uygulanmaktadır (Zhang ve ark., 2021).

Tıbbi ekipmanlar hastaların yaşam kalitesini büyük ölçüde iyileştirmektedir ancak ekipman ile ilgili enfeksiyon veya iltihaplanma, sistemik profilaksi de dahil olmak üzere şikayetlerin önüne tam olarak geçilememiştir (Zhang ve ark., 2021). Yapılan çalışmalar da cerrahi alan enfeksiyonunun, tüm hastane enfeksiyonlarının %15'ini oluşturan en yaygın hastane enfeksiyonunu temsil ettiği bildirilmiştir (Reichman ve Greenberg, 2009). Tüm implantların %90'ının iltihaplanma belirtileri gösterdiği ve tüm implantların %50'sinin geri dönüşü olmayan doku yıkımı belirtileri gösterdiği rapor edilmiş olup ayrıca endosseus implantların on yıllık sağkalım oranlarının %90-96 civarında olduğu bildirilmiştir (Grischke ve ark., 2016). Diş implantları için bu implantların başarısızlığının en sık nedeni normalde çevresel bir kemik kaybına neden olan ve dolayısıyla bir implantın ömrünü tehlikeye atabilen peri-implantitis gibi peri-implant inflamatuvar hastalıklardır. Peri-implantitis, implant yerleştirilmesinden sonraki 5-10 yıllık bir gözlem süresi boyunca implantların yaklaşık %10 'unu ve hastaların %20 'sini etkilediği gözlemlenmiştir (Pye ve ark., 2009).

İnsan sağlığını ciddi şekilde tehdit eden bakteriyel enfeksiyon veya enflamasyonlar halihazırda dünya çapında şikâyet edilmeye devam eden bir konu olarak yerini korumaktadır (Liao ve ark., 2018). Bu yüzden antibakteriyel teknolojiler üzerine araştırmalar önem arz etmektedir. Örneğin diş implantları alındığında, biyofilmin mekanik olarak çıkarılması gerekirken aynı zamanda bu işlemin implant yüzeyinin mikromorfolojisini değiştirmemesi gerekmektedir (Zhang ve ark., 2021). Yüzey modifikasyonu prosesi yapıştırılan bakterilerde hücre hasarına neden olan bir yüzeyin geliştirilmesi veya ilk etapta bakteri yapışmasını önleyen yapışma önleyici özellikler gibi implant malzemeleri üzerinde biyofilm oluşumunu etkili bir şekilde engelleyebilir (Zhang ve ark., 2021). Biyomedikal cihazların yüzeylerini antimikrobiyal yüzeylere dönüştürmek için çeşitli yaklaşımlar kullanılmış ve son zamanlarda bu yaklaşımlar hakkında incelemeler detaylı derlemeler ile raporlanmıştır (Norowski ve Bumgardner, 2009).

1.1. Metaller

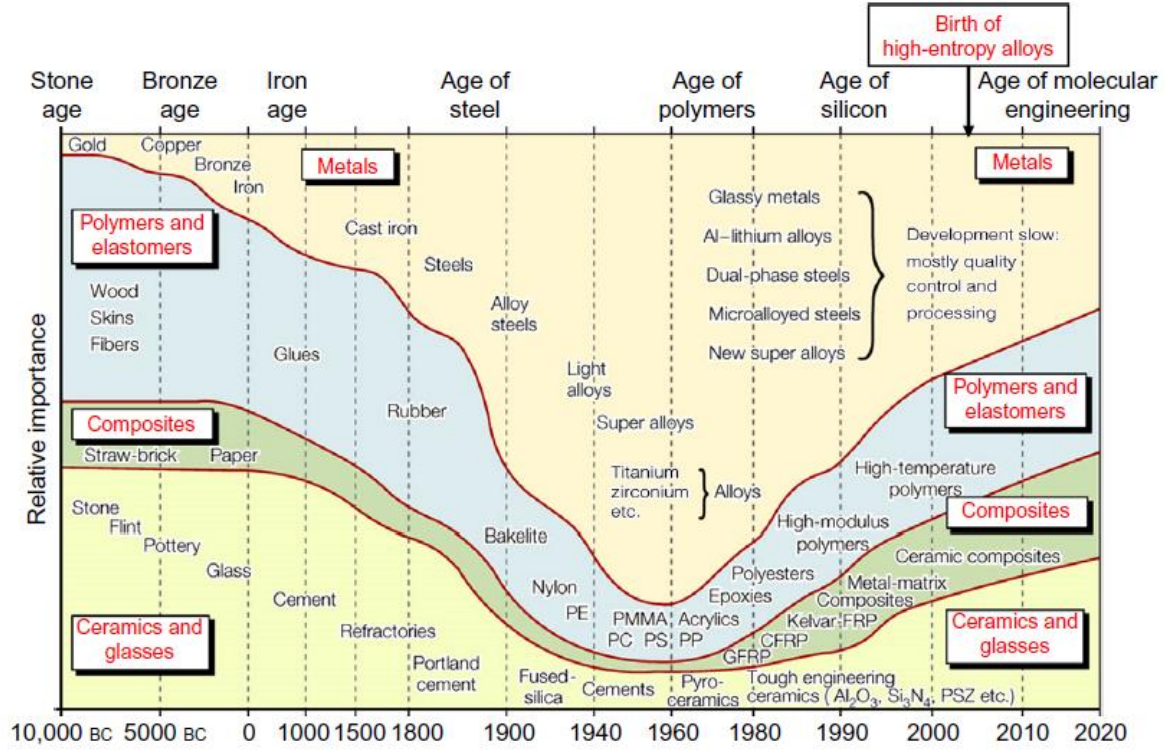
Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, kendine özgü parlaklığı olan şekillendirmeye yatkın, katyon oluşturma eğilimi yüksek, oksijenle birleşerek çoğunlukla bazik oksitler veren elementlerdir. Metaller, kendi aralarında soy metaller (altın, gümüş, platin gibi) ve soy olmayan metaller (demir, çinko, alüminyum gibi) şeklinde sınıflandırılabilir. Yarı metaller, iyi metal özelliği göstermez. Bu elementler hem metal hem de ametal özelliği gösterir. Silisyum, bor, antimon, arsenik gibi elementler yarı metaldir. Metal iyonlarının mikroorganizmalara karşı gösterdikleri direnç sıralaması $Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn$ şeklindedir. Gümüş metalinin diğer metallere göre daha sık kullanılması bakterilere karşı en dirençli metal grubunda olmasına, vücuda karşı nispeten zararlı etkilerinin bulunmamasına, pahalı soy metallerden inert olanlara göre daha ucuz olmasına ve kolay üretimine bağlıdır (Zhao ve Stevens, 1997).

1.2. Alaşımlar

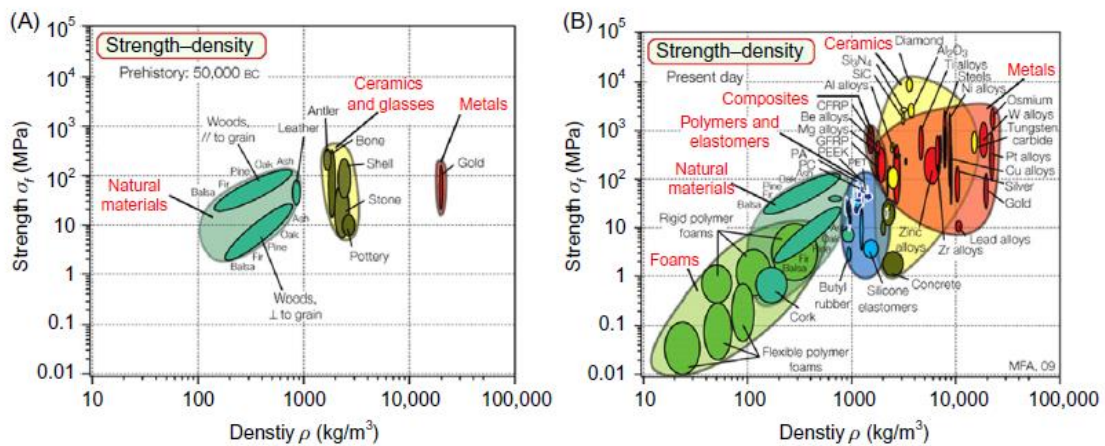
Bir metalin, belli oranlar içinde başka tür bir ya da birkaç metalle ergime yoluyla birleşmesiyle oluşan yeni metale alaşım denir. İnsanoğlunun değişik metallerden yaptığı ilk alaşım olarak bronz örnek verilebilir. M.Ö. yaklaşık 2500 yıllarında bakır ile kalay alaşım yapılarak kullanılmış ve bronz çağı olarak tanımlanmıştır (Murty ve ark. 2012).

Alaşımlama, metalürjinin insanlığa en büyük kazanımlarından biri olup alaşımlama fikrinin temeli metallerle de sınırlı değildir. Alaşımlama ilkesi polimerler ve seramikler için de uygulanmakta olup çeşitli kompozitler oluşturmak için iki sınıf malzemeyi karıştırarak daha gelişmiş malzemeler elde edilmektedir (Murty ve ark. 2012). İnsanlığın uygarlık yolculuğu saf metaller olarak altın ve bakır gibi doğal metallerin keşfiyle başlamıştır. Günümüzde inanılmaz sayıda ve çeşitlilikte malzemeye erişimimiz vardır (Murty ve ark. 2012). Şekil 1.1'de gösterilen Ashby haritası (Ashby, 2011), 10 bin yıllık gelişimin panoramik bir görünümünü vermektedir. Seramikten metallere, polimerlere ve daha yakın zamanda kompozitlere kadar farklı malzeme sınıflarının grafik bir tasviri canlı bir şekilde görüntülenmektedir (Murty ve ark. 2012). Ashby'nin (2011) Şekil 1.2 de gösterilen yoğunluğa karşı mukavemet açısından haritası, MÖ 50.000'den mevcut senaryoya kadar ki süreçte malzeme-özellik alanının doldurulmasını göstermektedir. Zaman ölçeğinde en büyük dolgu metal, seramik ve kompozit zarfların büyük bir genişlemeye sahip olduğu ve

yeni sentetik polimer ve köpük malzemelerin zarflarının önemli bir yer kapladığı son 50 yılda meydana gelmiştir (Ashby, 2011).



Şekil 1.1. Mühendislik malzemelerinin tarihsel evrimi. Advanced'de yayınlanan HEA'ların doğuşuyla işaretlenmiştir. Mühendislik Malzemeleri (Yeh ve diğerleri, 2004b) ve Ashby'den (2011) uyarlanmıştır



Şekil 1.2. Modern çağda malzeme çeşitliliğindeki patlama (Ashby, 2011); (A) tarih öncesi çağ (50.000 BCE) ve (B) mevcut durum

Tumbaga ve elektum gibi doğal alaşımlar sırasıyla altın-bakır ve altın-gümüş alaşımlarıdır. 1735'te platin keşfedildiğinde gümüşle karşılaştırılmıştır. Ayrıca doğada platin

metallerinin karışımlarının da bulunduğu tespit edildiği rapor edilmiştir. (Murty ve ark. 2012) Platin genellikle diğer platin grubu metaller ve çoğunlukla demir ile alaşımlar olarak bulunduğundan çok bileşenli yüksek entropi alaşımlarının (HEA'lar) erken bir örneğidir. (Murty ve ark. 2012). Mağaralardaki ilkel yangınlarda bakır cevherleri arsenik, çinko ve kalay cevherleriyle karışmış olup ilk bakır ve arsenik alaşımı (Arsenik bronz, MÖ 3000) tamamen tesadüfi bir durum olarak ortaya çıkmıştır (Murty ve ark. 2012). Kalay ile bakırın daha bilinçli bir şekilde karıştırılması (MÖ 2500'de kalay bronzları) bronz alaşımının mekanik özelliklerinin üstün olduğu için Bronz Çağı'nı doğurmuştur. Antik çağda bulunan yedi metal altın, bakır, gümüş, demir, kurşun, kalay ve civa olup sekizinci metal olan çinko benzersiz Hint bağlamı nedeniyle ve aynı zamanda diğer metallerin keşfinin birkaç yüzyıl boyunca bilimsel devrimin gelişini beklemesi gerektiğinden sonradan eklenmiştir (Murty ve ark. 2012).

Mühendislik açısından önemi olan birkaç alaşım geliştirilmiş olup alüminyum alaşımları 1880'lerin ortalarında Hall-Héroult işleminin ticarileştirilmesinden sonra üretilmiştir ve bu alaşımlar hafif ve güçlü uçak gövdeleri için Al_xCu_x ve Mg eklenerek $Al_xZn_xMg_x$ (Cu) gibi çökelme prosesi ile sertleştirilebilir alaşımlarda büyük ilerleme olarak kayda geçmiştir (Murty ve ark. 2012).

1.3. Biyomedikal Amaç ve Uygulamalar

İmplant; eksik olan dişlerin tedavi sürecinde hastaların çene kemiği için yerleştirilen vidalar olarak tanımlanabilir. Bu vidalar titanyumdan yapılan sağlam bir yapıya sahiptir (<https://www.uzmandisgrup.com/dental-implant-tedavisi/>). Titanyumun kemiğe kaynaştığı tespit edildikten sonra vida diş olarak da tabir edilen titanyum implantların dişsiz insanların ağızlarında yapay diş kökü protezi olarak dişlerin alt yapısında kullanılabileceği fikri doğmuş ve dişsiz insanların ağızlarında çalışmalar yapıldıktan sonra 1965 yılında ilk dental implant (diş implantı) çene kemiğine uygulanmıştır. 1965 yılından itibaren insanların çene kemiğine uygulanmakla birlikte, ticari bir metaya dönüşmesi ve seri olarak üretilmesi için bir süre daha beklemek gerekmiştir. Nitekim, 1970'li yılların sonundan itibaren diş implantları ticari olarak kullanılmaya ve kullanıma paralel olarak da geliştirilmeye başlanmıştır(<http://www.semaaltunsoy.com/dis-hekimi-dis-implantin-tarihcesi/>).

1.4. Bakteri ve Metal Alaşımı Arasındaki Etkileşim

Antibakteriyel metaller ve alaşımlar geliştirmek için bakteri ve malzemeler arasındaki etkileşimi anlamak gereklidir. Bir bakteri ile metalik malzemeler arasındaki etkileşim kabaca dört aşamaya ayrılabilir (Zhang ve ark. 2021):

- 1) Birincil adım, bir malzeme yüzeyine bakteriyel yapışmasıdır (Zhang ve ark. 2021). Campoccia tarafından belirtildiği gibi (Campoccia ve ark., 2013), malzeme yüzeyleri üzerindeki bakteriyel yapışma, patojen tipi, fizyolojik sıvıların doğası, yüzey morfolojisi ve malzemelerin yüzey fiziko-kimyasal özellikleri dahil olmak üzere çok sayıda değişkenden kritik olarak etkilenir. Bu adımda bakteriyel yapışma işlemi tersine çevrilebilir.
- 2) İkinci adım, bakterinin malzeme yüzeyinde kolonizasyonudur (Zhang ve ark. 2021). Bu işlem sırasında bakteriler yüzeyde birikir ve kolonize olur. Kolonizasyon, spesifik moleküler ve hücresel etkileşimden (yapışma proteinleri, proteinli ekler ve hücre dışı polimerik madde üretimi) etkilenir (Ferraris ve Spriano, 2016). Öte yandan bakteri kolonizasyonu metabolik yan ürünleri sayesinde substratın yüzey kimyasını da değiştirir. Bu süreç geri döndürülemez.
- 3) Üçüncü adım biyofilm oluşumu ve olgunlaşmasıdır (Zhang ve ark. 2021). Bakteriler yüzeyde kolonileştiğinde bakteri mikrokolonileri oluşacak ve bakteriler biyofilm oluşumuna katkıda bulunan ekzopolimerik maddeler (esas olarak polisakaritler ve diğer makromoleküller) üretecektir. Yüzeyde bir kez bir biyofilm oluşturulduğunda kendi ürettiği polisakarit matriksteki bakterileri hem sıvı kayma stresinden hem de sistemik farmakolojik tedavilerin etkisinden koruyacaktır (Ferraris ve Spriano, 2016).
- 4) Son adım, bakterilerin çoğalmasıdır. Biyofilmin korunması ile bakteriler yüzeyde çoğalmaya başlar. Sonuç olarak, tüm yüzey bakteriler tarafından kaplanacaktır (Zhang ve ark. 2021).

Bir bakteri ve materyaller arasındaki etkileşimden, Tablo 1.1 de gösterildiği gibi, bakterileri azaltma stratejilerinin yukarıdaki dört aşamalı etkileşime karşılık gelen dört adımı aşağıda belirtilmiştir (Zhang ve ark. 2021):

- 1) Bir bakterinin metal bir yüzeye yapışmasını veya yapışmayı önlemeye yönelik stratejiler.
- 2) Metal bir yüzeyde bir bakterinin kolonizasyonunu veya anti-kolonizasyonu engelleme stratejileri.
- 3) Metal bir yüzey veya anti-biyofilm üzerinde biyofilm oluşumunu engelleme stratejileri.
- 4) Metal bir yüzey üzerinde bir bakterinin çoğalmasını engelleme stratejileri veya çoğalmayı önleme.

Tablo 1.1. Metal alaşımları için antibakteriyel stratejiler (Zhang ve ark. 2021)

Bakteri Yapışmasının Engellenmesi	Kolonizasyonun Engellenmesi	Biofilm Oluşumunun Engellenmesi	Proliferasyonu İnhibe Etmek
Hidrofilik yüzey	İlaçla seyreltilmiş kaplama	İlaçla seyreltilmiş kaplama	İlaçla seyreltilmiş kaplama
Yüksek oranda hidratlanmış yüzey	Ag veya Cu içeren kaplama	Ag/ Cu katkılı yüzey kaplaması	Ag/ Cu katkılı yüzey kaplaması
Şarjsız yüzey	Fotokataliz kaplama	Fotokataliz kaplama	Fotokataliz kaplama
Super hidrofobik yüzey	Antibakteriyel metal alaşımı	Antibakteriyel metal alaşımı	Antibakteriyel metal alaşımı
Nanometrik seviyelere kadar pürüzsüzlük			
İlaçla seyreltilmiş kaplama			
Ag/Cu katkılı kaplama			
Antibakteriyel metal alaşımı			

Yukarıda belirtildiği gibi biyofilm bakterileri dış etkenlerden koruyacaktır. Bu nedenle stratejiler temel olarak bakteri yapışmasının, kolonizasyonun ve biyofilm oluşumunun inhibisyonuna odaklanır (Zhang ve ark. 2021). Yüzey morfometrisi ve malzemelerin fiziksel-kimyasal özellikleri, çevresel koşullar ve patojen dahil olmak üzere birçok faktör bakteri yapışmasını etkiler (Zhang ve ark. 2021). Pek çok yüzey teknolojiler polimer kaplama, ilaç salan bir kaplama ve yüklü yüzey gibi yüzey özelliklerini değiştirmek için geliştirilmiştir (Campoccia ve ark., 2013). Zehirlenme önleyici yüzeylerin düşük

yapışkanlığı muhtemelen doku yapışmasını ve implantın entegrasyonunu engelleyebilir (Zhang ve ark. 2021). Nanoyapılı yüzey topografisi sadece yapışma açısından değil aynı zamanda hücre metabolizması açısından da farklı bir bakteri davranışı belirleyebilir ve sonuçta biyoaktif sonuçlanabilir. Nanometrik düzeyine kadar pürüzsüzlük seviyelerinin in vitro olarak hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakterilerin en düşük yapışması ile ilişkili olduğu bulunmuştur (Mitik-Dineva ve ark., 2009).

1.5. Ag ve Cu İçeren Kaplamaları

Ag veya Cu içeren yüzey kaplamalarının hücre yapışmasına, kolonizasyona ve ayrıca metal iyon salınımı nedeniyle biyofilm oluşumuna karşı koyabileceği gösterilmiştir (Zhang ve ark., 2001; Cao ve ark., 2011; Li ve ark., 2011; Cao ve ark., 2013; Ferraris ve Spriano, 2016; Hadidi ve ark., 2017; He ve ark., 2017; Wojcieszak ve ark., 2017; Wang ve ark., 2020). Son zamanlarda antibakteriyel metal alaşımları üzerine yapılan araştırmalar Cu ve Ag içeren metal alaşımların, metal iyon salınımı nedeniyle yapışma önleyici ve biyofilm önleyici işlev gösterdiğini de göstermiştir (Zheng ve ark., 2011; Sun ve ark., 2016; Ciacotich ve ark., 2018; Echavarría ve ark., 2020; Yang ve ark., 2021).

1.6. Antibakteriyel Metallerin ve Alaşımların Avantajları ve Dezavantajları

Metal iyon salınımının potansiyel toksisitesi. Metallerin ve alaşımların antibakteriyel özelliğinin esas olarak Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} dahil olmak üzere salınan metal iyonlarından geldiği yaygın olarak kabul edilmiştir. Yüksek antibakteriyel aktivite elde etmek için metal iyon salma konsantrasyonunun yeterince yüksek olması gerekir, bu da lokal toksisiteye ve bazen uzak hedef organlarda birikime neden olabilir. Bu nedenle, özellikle sitotoksite, sitouyumluluk ve immünyumluluk söz konusu olduğunda, bakterisidal etkiler ile biyouyumluluk özellikleri arasında doğru bir dengenin bulunması her zaman kritiktir. Bununla birlikte son zamanlarda düşük Ag iyonu ve Cu iyonu salınımına sahip titanyum alaşımlarının metal iyonlarının toksisitesini azaltan güçlü antibakteriyel yetenek sergilediği de gösterilmiştir (Zhang ve ark. 2021).

UV ile etkinleştirilebilen veya ışığa duyarlı antibakteriyel yüzeyler; TiO_2 kaplama, yakın ultraviyole ışık altında bakterisit hale gelir. Bu yüzeylerin bakterilerin %75-95'ini ortadan kaldırmak için 80 dakikaya kadar UV maruziyeti gerektirdiği bildirilmiştir

(Norowski ve Bumgardner, 2009; Liu ve ark., 2016). Bununla birlikte teknolojinin osseoentegre implantlar üzerinde mi yoksa ışığın penetrasyonundaki sınırlamalar nedeniyle derin peri-implant ceplerinde mi etkili olacağı belirsizdir (Zhang ve ark. 2021). Son zamanlarda TiO₂ nanoyapılarının insan vücudunun kısa bir süre dayanabileceği 808 nm yakın kızılötesi (NIR) ışığın ışınlaması altında in vitro ve in vivo üstün antibakteriyel aktivite üretebildiği keşfedilmiştir (Huang ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2020; Teng ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2021). NIR ışığı kullanan titanyum implantlar üzerinde kırmızı fosfor/IR780/arginin-glisin-aspartik asit-sistein, polidopamin/IR780@MnO₂ ve kırmızı fosfor/grafen oksit filmi gibi bazı yeni kaplamaların mükemmel antibakteriyel özellikler sergilediğini bildirilmiştir (Zhang ve ark. 2021). Aynı zamanda hidrojeller (Han ve ark., 2020) ve kitosan/Ag/MoS₂ (Zhu ve ark., 2020) gibi diğer ışığa duyarlı malzemeler de antibakteriyel yüzeyler hazırlamak için kullanıldığı rapor edilmiştir.

1.7. Antibakteriyel Alaşım Elementi Seçimi

Antibakteriyel ajanlar genel olarak üç ana kategoriye ayrılabilirler: organik, inorganik ve doğal (Zhang ve ark. 2021). Antibakteriyel metal alaşımları geliştirmek için antibakteriyel alaşım elementlerinin seçimi çok önemlidir (Zhang ve ark. 2021). Şimdiye kadar Ag ve Cu elementlerinin normalde antibakteriyel metal alaşımlarının geliştirilmesinde alaşım elementleri olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir; burada Ag elementi bakterisidal özellikleri nedeniyle cerrahide kasıtlı olarak kullanılan en eski malzemelerden biri olarak tanımlanmış olup (Campoccia ve ark., 2013) aynı zamanda diğer metallerin de bakteri türüne göre belirli bir dereceye kadar antibakteriyel özellik gösterildiği rapor edilmiştir.

Sreekumari ve ark. (2005), Zn, Ni, Pb, Co, Mo, Zr, Cu, Sn ve Ti elementleri dahil olmak üzere farklı metal elementlerin bakteriyel bağlanmaya direnme kabiliyetini raporlamış olup Sn ve Ti elementleri dışında çalışılan tüm diğer metaller daha çok antibakteriyel özellik göstermiştir, *E. coli* ve *S. aureus* 24 saatlik bir süre içinde yüzeylerinde birimleri oluşturan bakteriler 10⁶ değerinden 10¹ koloni (CFU) değerine azaltmıştır. Ayrıca Pb elementinin ardından Co ve Cu elementlerinin ölüme neden olarak bakteri tutunmasına ve büyümesine direnen en etkili metaller olduğu bildirilmiştir (Sreekumari ve ark., 2005).

Miyano ve ark. (2007) bazı saf metallerin antibakteriyel özelliklerini iki farklı yöntemle değerlendirmiştir: plaka sayımı yöntemi ve çalkalama şişesi yöntemidir (JIS

Z2802:2000). 24 saatlik inkübasyondan sonra plaka sayımı yöntemi sonuçları saf Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb ve Ti elementleri için *S. aureus* karşı güçlü antibakteriyel yetenek (toplam canlı hücrede 2log 10' dan fazla azalma, cfu/mL) sergilediğini göstermiştir. Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo ve Pb (toplam canlı hücrede 2log10'dan fazla azalma, cfu/ml), *E. Coli* 'nin aksine, 24 saatlik inkübasyondan sonra çalkalanan şişe testi sonucunda ise Pb, Zn ve Co' nun *S. aureus*'a karşı güçlü antibakteriyel yetenek gösterildiği rapor edilmiştir. Ek olarak plaka sayım sonuçları antibakteriyel etkinliğinin yüksekten düşüğe şu sırayla olduğunu gösterdi: Pb> Cu> Co > Zn > Ni > Zr > Mo.

Heidenau ve ark. (2005), plaka sayımı yöntemiyle birkaç metal iyonunun *S. epidermis* ' e karşı antibakteriyel yeteneğini araştırdı ve Hg ⁺, Ag ⁺ ve Cu ²⁺ 'nın çok güçlü antibakteriyel özellik sergilediğini ancak Co ²⁺ ve Zn ²⁺ 'nın araştırılan konsantrasyonlarda önemli bir antibakteriyel etki göstermediği rapor etmiştir. Referansları verilmiş çalışmalar Tablo 1.2'de özetlenmiş olup farklı bakteriler için birkaç metal iyonunun minimum inhibitör konsantrasyonunu (MIC) belirtilmiş ve farklı metal iyonları arasında farklı bakteriler için MIC' de önemli farklar rapor edilmiştir (Zhang ve ark. 2021). Örneğin, *S. typhimurium* S9 için Cu iyonunun MIC değeri 14000 µM kadar yüksekken, *P. phosphoreum* değeri sadece 31.2 µM sınırında kalmıştır. Ancak farklı araştırmacılar farklı test yöntemleri nedeniyle farklı MIC değerleri rapor etmiştir.

Tablo 1.2. Farklı bakteriler için minimum inhibitör konsantrasyonu (MIC) (Zhang ve ark. 2021)

Elementler	MİK (µM)	Bakteri	Referans
Ag ⁺	37.4	<i>E. coli</i>	(Du ve ark. 2009)
	37.4	<i>S. choleraesuis</i>	
	74.7	<i>S. aureus</i>	
	40	<i>S. epidermis</i>	(Heidenau ve ark. 2005)
Co ²⁺	240 *	<i>S. epidermis</i>	(Heidenau ve ark. 2005)
	>508.5	<i>P. fosfor</i>	(Wang ve ark. 2016)
Cr ³⁺	384	<i>P. fosfor</i>	(Wang ve ark. 2016)
Cu ²⁺	10000	<i>S. Enteritidis SE</i>	(Zhu ve ark. 2012)
	12000	<i>S. typhimurium S19;</i> <i>S. typhimurium S20</i>	
	14000	<i>S. typhimurium S9</i>	
	7000	<i>S. aureus</i>	(Du ve ark. 2009)

	4000	<i>E. coli</i>	
	4000	<i>S. choleraesuis</i>	
	31.2	<i>P. fosfor</i>	(Wang ve ark. 2016)
	110	<i>S. epidermis</i>	(Heidenau ve ark. 2005)
Fe ³⁺	0.89	<i>P. fosfor</i>	(Wang ve ark. 2016)
Mn ²⁺	26812.3	<i>E. coli; S. choleraesuis</i>	[Du ve ark. 2009]
	29143.9	<i>S. aureus</i>	
Ni ²⁺	>6779	<i>P. fosfor</i>	(Wang ve ark. 2016)
Zn ²⁺	11743	<i>S. aureus; E. coli; S. choleraesuis</i>	[Du ve ark. 2009]
	>45,8	<i>P. fosfor</i>	(Wang ve ark. 2016)
	>300	<i>S. epidermis</i>	(Heidenau ve ark. 2005)
	<139,5	<i>S. aureus</i>	(Jin ve ark. 2014)
	155	<i>S. aureus</i>	(Franklin ve ark. 2007)

Not: MIC verileri, karşılaştırma amacıyla μM ' ye aktarılmıştır.

Metal iyonlarının bir kısmı güçlü antibakteriyel yetenek sağlayabilirken diğer yandan sitotoksositeye veya zayıf sitouyumluluğa neden de olabilir (Zhang ve ark. 2021). Heidenau ve ark. (2005) L929 hücre hattı ile bir büyüme inhibisyonu testi ile birkaç metal iyonunun hücre toksisitesini değerlendirmiş ve Ag^+ , Zn^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının düşük konsantrasyonlarda çok güçlü sitotoksosite sergilediğini gösterdiğini rapor etmiştir. Bununla birlikte Co^{2+} orta düzeyde sitotoksosite gösterirken doku hücreleri nispeten yüksek olan Cu^{2+} ve Al^{3+} konsantrasyonlarını tolere etmiştir. Tablo 1.3 çeşitli metal iyonlarının LD50değerini (%50 hücre ölümüne neden olan değer olarak bilinmektedir) farklı hücrelere göre özetlemiştir (Zhang ve ark. 2021). LD50 değerinde büyük fark bulunmasına rağmen aynı hücre hattı için bile Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} düşük LD50 değeri gösterirken Ti^{4+} , Ta^{5+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} yüksek LD50 değeri göstermiş olup bu durum Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} nın diğerlerinden daha yüksek potansiyel hücre toksisitesi gösterdiği rapor edilmiştir (Zhang ve ark. 2021).

Tablo 1.3. Metal iyonlarının hücre toksisitesi (LD50) (Zhang ve ark. 2021)

Metal iyonu	Orta	Test metodu	LD50(μM)	Hücre çizgisi	Referans
Ag^+	%10 FBS ile DMEM	MTT	11.0	insan osteosarkom hücre hattı MG-63	(Tie ve ark. 2013)
	%10 FBS ile DMEM	MTT	9.0	tümör kaynaklı fare makrofaj hücre hattı	

	L929: %10 hacim FBS' li MEM	%10 hacim	4.25	L929	(Yamamoto ve ark. 1998)
	MC3T3-E1: hacimce %10 FBS' li α -MEM	Giemsa boyama	2.77	MC3T3-E1	
	%10 hacim FCS' li RPMI 1640	WST-1 test tahlili	3.5	L929	(Heidenau ve ark. 2005)
Co ²⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	11.2	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			81.2	L929	
	%10 hacim FCS' li RPMI 1640	WST-1 test tahlili	34	L929	(Heidenau ve ark. 2005)
Cr ³⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	12.7	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			743	L929	
Cu ²⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	15.9	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			41.5	L929	
	%10 hacim FCS' li RPMI 1640	WST-1 test tahlili	230	L929	(Heidenau ve ark. 2005)
Fe ³⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	328	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			5420	L929	
Fe ²⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	583	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			6950	L929	
Ni ²⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	52.2	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			106	L929	
Ta ⁵⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	2060	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			1880	L929	
Ti ⁴⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	871	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			1090	L929	
Zn ²⁺	Yukarıdaki (Yamamoto ve ark. 1998) ile aynı	%10 hacim Giemsa boyama	90	MC3T3-E1	(Yamamoto ve ark. 1998)
			92.8	L929	
	%10 hacim FCS' li RPMI 1640	WST-1 test tahlili	3.6	L929	(Heidenau ve ark. 2005)
	serumsuz ortam	MTT	300	Birincil insan aort endotel hücreleri	(Schaffer ve ark. 2013)
	serumsuz ortam	MTT	280	Birincil insan aort düz kas hücreleri	(Schaffer ve ark. 2013)

	tam hücre kültürü ortamı	MTT	215	Birincil insan endometriyal epitel hücreleri	(Wu ve ark. 2012)
	serumsuz ortam: 2 saat + serumlu ortam: 24 saat	MTT	185	Nöronal PC12 hücreleri	(Wong ve ark. 1988)

Not: a) MEM: minimum gerekli ortam, b) DMEM: Dulbecco'nun değiştirilmiş Eagle ortamı, c) FBS: fetal sığır serumu, d) FCS: fetal buzağı serumu, e) RPMI: Roswell Park Memorial Institute-a hücre kültürü ortamı.

Genel antibakteriyel mekanizmaya göre metalin güçlü antibakteriyel özelliği metal iyonunun birikmesinden kaynaklanmaktadır ve bu nedenle yüksek metal iyon konsantrasyonu aynı zamanda yüksek antibakteriyel özellik ile sonuçlanmıştır. Ancak öte yandan yüksek metal iyon konsantrasyonu da hücre toksisitesine yol açacaktır (Zhang ve ark. 2021). Yukarıdaki hususlar dikkate alındığında düşük MIC ve yüksek LD50' ye sahip alaşım elementleri Fe^{3+} , Ag^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi antibakteriyel metal alaşımlarının geliştirilmesi için en iyi seçim olacağı rapor edilmiştir. Ag^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} antibakteriyel ajan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır ancak Fe^{3+} ve Co^{2+} henüz antibakteriyel bir ajan olduğu raporlanmamıştır (Zhang ve ark. 2021).

1.7.1. Ag

Gümüşün antibakteriyel aktivitesi ilk olarak 19. yüzyılda gösterilmiş olup bir dizi bakteri mantar ve viral patojen üzerinde güçlü bir inhibitör ve bakterisidal etkisinin varlığı gösterilmiştir (White, 2001). Gümüş iyonları ve gümüş bazlı bileşikler mikroorganizmalar için oldukça toksiktir (Slawson ve ark., 1992) ve 16 kadar bakteri türü üzerinde güçlü biyosidal etkiler gösterdiği rapor edilmiştir (Berger ve ark., 1976). Günümüzde topikal bir ajan olarak çeşitli gümüş formlarının kullanımı, antibakteriyel prosesler yaygındır (White, 2001; Chopra, 2007). Gümüş metalinin oligo dinamik antibakteriyel aktivitesi için biyomedikal cihazlara anti-enfektif özellikler kazandırmak bir başka deyişle çok düşük konsantrasyonda bakterisidal/bakteriostatik aktivite sergilemek amacıyla yaygın olarak kullanılan metal olduğu rapor edilmiştir (Campoccia ve ark., 2013). Bununla birlikte Ag elementi antibakteriyel metal alaşımlarının hazırlanmasında alaşım elementi olarak da kullanılmıştır (Kang ve ark., 2012; Chen ve ark., 2016).

Düşük konsantrasyonlardaki gümüşün in vitro osteoblast için sitotoksik olmadığı bildirilmiştir (Hardes ve ark., 2007). Tartışmalı olarak fizyolojik sıvılarda gümüş aracılı antibakteriyel aktivitenin olası inaktivasyonu ve sitotoksik etkiler için düşük eşik

konsantrasyonu ile belirlenen gümüşün düşük biyouyumluluk indeksi, özellikle nanopartiküller hakkında tartışmalar hala devam etmektedir. Li ve ark. (2010), nano-Ag'nin, toksisite Ag^+ iyonundan daha düşük olmasına rağmen embriyo sitotoksitesini indüklemeye potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

1.7.2. Co

Bazı araştırmacılar Co metalinin yukarıda bahsedildiği gibi güçlü antibakteriyel yetenek sergilediğini bildirmiş olsa da Co^{2+} Tablo 1.2'de listelendiği gibi birçok bakteriye yüksek MIC (minimum inhibitör konsantrasyonu değeri) ve Tablo 1.3'de listelendiği gibi hücrelere düşük LD50 değeri göstermiştir; bu yüzen Co ve Co^{2+} uygun bir antibakteriyel alaşım elementi değildir. Bu nedenle Co veya Co^{2+} , antibakteriyel malzemelerin ve kaplamanın geliştirilmesinde bir alaşım elementi veya antibakteriyel madde olarak kullanılmamıştır (Zhang ve ark. 2021).

1.7.3. Ce

Son zamanlarda, Jing ve ark. (2007) ilk kez ağırlıkça %0,11 Ce ve ağırlıkça %3,25 oranında Ce içeren paslanmaz çeliklerin çok güçlü antibakteriyel yetenek sergilediğini (>%99 azalma) bildirmiştir. Antibakteriyel ajan Cu ve Ag elementleri ile karşılaştırıldığında, Ce elementi yüksek antibakteriyel etkinlik göstermiştir, güçlü antibakteriyel özelliklere sahip çelikte sadece ağırlıkça %0.11 Ce bulunmuştur. Antibakteriyel mekanizmaya incelendiğinde Ce içeren alaşımdan salınan Ce iyonunun Cu iyonu ve Ag iyonu ile benzer antibakteriyel etkilere sahip olabileceği öne sürülmüş olsa da çalışmalarda Ce salımında konsantrasyonu tespit edilmemiştir (Zhang ve ark. 2021).

1.7.4. Cu

Uzun zaman önce bakır göğüsteki yaraları temizlemek, suyu arıtmak, bacaklardaki lokal cilt ülserlerini, cilt hastalıklarını, frengi ve tüberkülozu tedavi etmek için kullanılmıştır (Zhang ve ark. 2021).

Bakırın 2008'de ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından antibakteriyel özelliklere sahip olduğu onaylandıktan sonra (Agency UEP, 2008) antibakteriyel aktivite

için potansiyel uygulaması giderek daha fazla ticari ilgi uyandırmıştır. Bir bakır yüzeyin birkaç saat içinde MRSA (metisiline dirençli *Stafilococcus aureus*) ve *E. coli*'yi öldürmeyi tamamlayabildiği bildirilmiştir (Noyce ve ark., 2006). Birçok araştırmacı farklı bakteri türlerine karşı Cu iyonlarının antibakteriyel ve bakterisidal konsantrasyonlarını incelemiştir. Bakıra duyarlı bakterilerden örneğin *K. aerogenes* 10^{-8} - 10^{-6} M Cu^{2+} iyon konsantrasyonları aralığında büyümeleri ve hayatta kalmaları engellenmiştir (Zevenhuizen ve ark., 1979). Cu^{2+} konsantrasyonu 10^{-5} M olduğunda, *S. aureus* için sterilizasyon oranı %92 iken, 5×10^{-6} M Cu^{2+} değerinde *E. coli* için sterilizasyon oranı %93 olmuştur (Ning ve ark., 2015; Wang, 2015; Wang ve ark., 2016). Son zamanlarda Cu antibakteriyel materyaller geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır ve Cu içeren seramik (Fernandes ve ark., 2017; Kargozar ve ark., 2018), Cu içeren polimer kompozitler (Tamayo ve ark., 2016) ve Cu içeren metal alaşımları (Zhang ve ark., 2019; Wang ve ark., 2021) dahil olmak üzere bazı incelemeler yayınlanmıştır.

Bununla birlikte bakır, sitokrom oksidaz, süperoksit dismutaz, iç plazma bakır mavisi proteini, dopamin, β -hidroksilaz, vb. gibi organizmaların çeşitli protein ve enzimlerine dahil edilen organların ve metabolik süreçlerin düzgün çalışması için gerekli bir metal iyonudur (Scheiber ve ark., 2014). Cu eksikliği insan sağlığı için zararlıdır ve bu eksiklik sadece anemi, kardiyak hipertrofi, koroner kalp hastalığı, artrit ve osteoporoz vb. ile sonuçlanmayabilir aynı zamanda insan salgı sistemini ve bağışıklık fonksiyonunu özellikle kardiyovasküler sistemi etkileyebildiği rapor edilmiştir (Jin ve ark., 2016). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bakır eksikliğini önlemek için minimum alımın 0,9 mg/gün olduğunu bildirmiştir (Squitti ve ark., 2015). Cu iyonu osteoblast proliferasyonunu, farklılaşmasını ve göçünü teşvik edilebilirliği rapor etmiştir (Zhang ve ark., 2010; Zhu ve ark., 2011; Gargiulo ve ark., 2013; Lin ve ark., 2013; Wu ve ark., 2013; Shi ve ark., 2017). Cu iyonu açıkça kardiyovasküler sistemde önemli bir rol oynar ve endotel hücre büyümesini teşvik etmede arteriyel düz kasın aşırı proliferasyonunu inhibe etmede ve trombozu azaltmada yararlı biyomedikal fonksiyonlara sahip olduğu rapor edilmiştir (Klevay, 2002; Giavaresi ve ark., 2005; Hu, 2015; Zhang ve ark., 2018; Wang ve ark., 2021). Zhang ve ark. (2020) son zamanlarda stent içi restenozun Cu iyonu tarafından vasküler düz kas hücrelerinin göçü ve proliferasyonunun inhibisyonu nedeniyle Cu iyonunun sürekli salınımı ile önlenebileceğini öne sürmüştür. Cu iyonunun biyolojik işlevi nedeniyle metal alaşımları da dahil olmak üzere Cu içeren malzemelerin özel alaşım tasarımı ile hem biyolojik işleve hem de antibakteriyel aktiviteye sahip olabileceği önerilmiştir.

Aynı zamanda yüksek konsantrasyonlarda Cu iyonları büyümenin inhibisyonunu indükleyecek ve insanlar üzerinde toksik bir etkiye sahip olacağı rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2013). Birçok araştırmacı Cu'nun toksisitesinin mevcut Cu elementi formuna bağlı olduğunu bildirmiştir. Thit ve ark. (2013), poli-CuO, CuO NP' ler veya Cu²⁺ dahil olmak üzere Cu'nun mevcut üç formunun hepsinin hücre ölümünü arttırdığını ve hücre döngüsü ilerlemesini değiştirdiğini ancak poli-CuO en şiddetli etkilere neden olduğunu savunmuştur. Bondarenko ve ark. (2012), CuO partiküllerinin çözünmesinin bakterilerde reaktif oksijen türlerini (ROS) ve DNA hasar tepkilerini tetikleyen anahtar faktörlerden olduğunu belirtmiştir. Cu iyonunun ayrıca Alzheimer hastalığı ile ilişkili olabileceği de rapor edilmiştir (Sarell ve ark., 2010).

1.8. Antibakteriyel Ölçüm Standartları

Metallerin ve alaşımların antibakteriyel etkinliğini değerlendirmek için SN/T 2399-2010 Çin standardı vardır ancak Tablo 1.4'da listelendiği gibi plastik malzemelerin antibakteriyel etkinliğini ölçmek için çeşitli yöntemler ve standartlar oluşturulmuştur. Tüm test yöntemlerinde Petri kabı veya kültür plakası gibi cam aşınması normalde negatif örnek olarak seçilmekte olup ayrıca saf titanyum gibi antibakteriyel özellik göstermeyen iyi bilinen metaller ve alaşımlar kontrol numunesi olarak seçilmektedir (Zhang ve ark. 2021).

Tablo 1.4. Katı malzemelerin antibakteriyel etkinliğinin ölçümü için bazı standartlar. (Zhang ve ark. 2021)

Ülke/Kuruluş	Standartlar No.	Başlık	Uyarılar
Çin	SN/T 2399-2010	Antibakteriyel metalik malzemeler için değerlendirme yöntemi	JIS Z 2801—2000' e göre
ISO	ISO 22196:2016	Plastik ve diğer gözeneksiz yüzeylerde antibakteriyel aktivitenin ölçümü	ISO22196:2007, JIS Z 2801—2000' e dayanmaktadır
Çin	GB/T 31402-2015	Plastikler-Plastik yüzeylerde antibakteriyel aktivitenin ölçümü	ISO 22196:2007, IDT
Japonya	JIS Z 2801—2000	Antimikrobiyal ürünler—Antimikrobiyal aktivite ve etkinlik testi	
Birleşik Krallık	BS ISO 22196:2016	Plastik ve diğer gözeneksiz yüzeylerde antibakteriyel aktivitenin ölçümü	ISO 22196:2016
Amerika Birleşik Devletleri	ASTM E3031-15	Seramik Yüzeylerde Antibakteriyel Aktivitenin	Referans ISO-22196

		Belirlenmesi için Standart Test Yöntemi.	
Amerika Birleşik Devletleri	ASTM G21 —15	Sentetik Polimerik Malzemelerin Mantarlara Direncinin Belirlenmesi için Standart Uygulama	
ISO	ISO20645: 2004	Metin kumaşları- Antibakteriyel aktivitenin belirlenmesi-Agar difüzyon plakası testi	
Çin	GB/T 20944.1–2007	Tekstiller—Antibakteriyel aktivitenin değerlendirilmesi— Agar difüzyon plakası yöntemi	ISO 20645:2004

1.9.Antibakteriyel Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelikler, iyi mekanik özellikleri, korozyon direnci, biyouyumluluğu ve düşük fiyatları nedeniyle kardiyovasküler stentler/valfler, ortopedik protezler, diş hekimliği ve biyotıpta kullanılan diğer cihazlar ve implantların imalatında biyomateryal olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Bekmurzayeva ve ark., 2018). Bununla birlikte antibakteriyel özelliklerin oldukça mukavemetsiz olması biyomedikal uygulamadaki en büyük zayıflığıdır. Nisshin Steel (Tokyo, Japonya), 1990'ların sonunda ilk bakır içeren antibakteriyel paslanmaz çeliği geliştirmiştir (Morihiro ve ark., 1996; Naoto ve ark., 1996). Bu yüzyılın başından beri bugüne kadar pek çok araştırma yapılmış ve ferritik antibakteriyel paslanmaz çelik, östenitik antibakteriyel paslanmaz çelik, martensitik antibakteriyel paslanmaz çelik gibi çeşitli bakır içeren veya gümüş içeren antibakteriyel paslanmaz çelik türlerinin yanı sıra dubleks antibakteriyel paslanmaz çelikler araştırılmıştır (Chen ve ark., 2004; Yang ve Lu, 2007). Cu ve Ag gibi antibakteriyel alaşım elementleri geleneksel paslanmaz çeliğe antibakteriyel fonksiyon sağlamak için eklenmiştir ve bu nedenle biyomedikal uygulama için peri-implantitis sorununu çözmek için yeni bir yaklaşım sağlaması beklendiği rapor edilmiştir (Zhang ve ark. 2013).

1.9.1. Çeliklerin yapısal bileşimlerine göre antibakteriyel özellikleri

Paslanmaz çeliğin antibakteriyel özelliklerini etkileyen birçok faktör vardır. Tablo 1.5'de listelendiği gibi Cu içeren paslanmaz çelikler *S. aureus*, *B. coil*, *C. albicans*, *S.*

epidermis, *S. lutea*, *E. coli*, *S. marcescens*, *B. pumilis*, *E. faecalis*, *S. fexneri*, *P. aeruginosa*, *P. gingivalis* vs. gibi birçok bakteriye karşı mükemmel geniş spektrumlu antibakteriyel özellikler sergilemiştir (Zhang ve ark. 2021). Bununla birlikte antibakteriyel paslanmaz çelik farklı bakterilere karşı farklı direnç yeteneği göstermiştir. Nan ve ark. (2007) ile Nan ve Yang, (2016) antibakteriyel paslanmaz çeliğin Gram-negatif bakterilerin Gram-pozitif bakterilere göre nispeten daha güçlü bir etkiye sahip olduğunu bildirmiştir bunun nedeni muhtemelen Gram-negatif bakterilerin daha ince hücre duvarına sahip olmaları ve hasar görmeye daha yatkın olmalarından kaynaklı olduğu rapor edilmiştir. Halihazırda geliştirilen antibakteriyel paslanmaz çelik esas olarak implantla ilişkili enfeksiyonların en yaygın nedenleri olan *E. coli* ve *S. aureus*’u hedef almaktadır (Zhang ve ark., 2021).

Tablo 1.5. Antibakteriyel paslanmaz çelikler (Zhang ve ark. 2021)

Alaşım sistemi	Alaşım	Bakteriler (antibakteriyel oran)
Feritik paslanmaz çelik	430-1.8 Cu	<i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i> , <i>B. coil</i> , <i>C. albicans</i> , <i>S. epidermis</i> , <i>S. lutea</i> , <i>S. fexneri</i> ve <i>P. aeruginosa</i> (tümü > %99 (Chen ve ark. 2004; Nan ve ark. 2007); <i>B. subtilis</i> (%80 (Chen ve ark. 2004); <i>S. marcescens</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>E. faecalis</i> (sırasıyla %98.2, %97.7, %91.0) (Nan ve ark. 2007)
Östenitik paslanmaz çelik	304-xCu (x = 1.5–5.5, ağırlıkça %9,18)	<i>S. aureus</i> (%23.4–99.9 (Chen ve ark. 2004; Hong ve ark. 2005; Qiu ve ark. 2009); <i>E. coli</i> (%20–99.9 (Qiu ve ark. 2009; Guan ve ark. 2020; Nan ve ark. 2008; 2010); <i>B. bobin</i> (%10,6-%99 (Yang ve ark. 2007); <i>C. albicans</i> , <i>S. epidermis</i> , <i>S. lutea</i> , <i>S. fexneri</i> ve <i>P. aeruginosa</i> (tümü > %99 (Chen ve ark. 2004; Nan ve ark. 2007); <i>P. gingivalis</i> (12 saatten sonra %100 (Zhang ve ark. 2013); <i>B. subtilis</i> (%80 (Chen ve ark. 2004); <i>S. marcescens</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>E. faecalis</i> (sırasıyla %99.5, %92.4, %93,6 (Nan ve ark. 2007); Musluk Suyundaki planktonik bakteriler (24 saatte, 48 saatte, 72 saatte (Li ve ark. 2015) %33.3, %96, %76.7
	304-xAg (x = ağırlıkça %0.039–0.3)	<i>E. coli</i> (%70.8-99.9 (Liao ve ark. 2010); <i>S. aureus</i> (%99,7-%99,9 (Liao ve ark. 2010); <i>P. sp</i> (Sreekumar ve ark. 2003)
	304-xCe (x = ağırlıkça %0.01–3.25)	<i>E. coli</i> (12.3–99.0% (Jing ve ark. 2007); <i>S. aureus</i> (%74.0–99.4% (Jing ve ark. 2007)
	316-xCu (x = ağırlıkça %2,46–4,5)	<i>S. aureus</i> (%95.2-%99.9 (Wang ve ark. 2016; Zhuang, ve ark. 2020); <i>E. coli</i> (%25–99 (Wang ve ark. 2016; Zhuang ve ark. 2020; Xi ve ark. 2020); <i>S. epidermidis</i> (%94,1 (Zhuang ve ark. 2020)

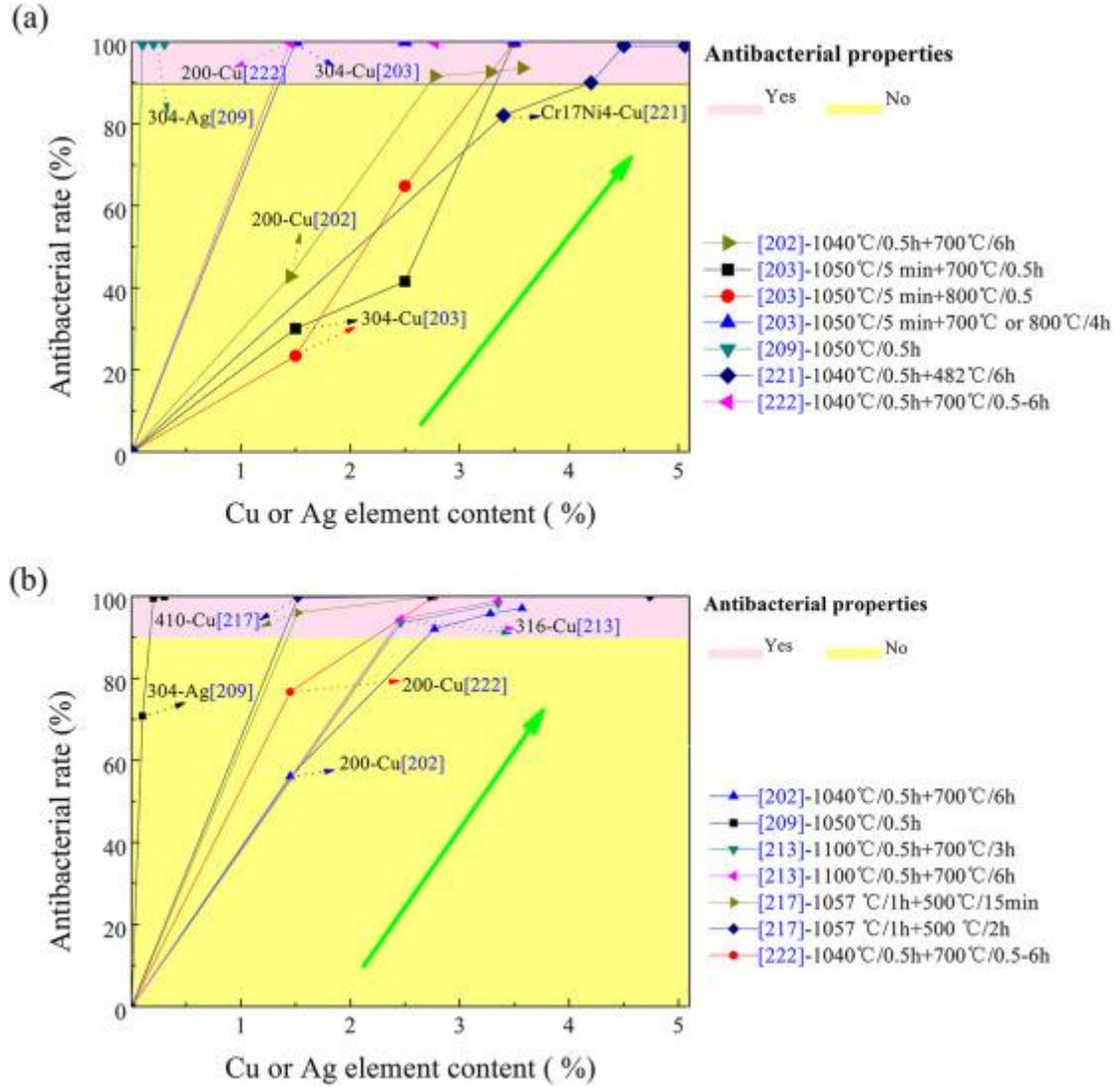
	316L-xLa (x = ağırlıkça %0.05–0.42)	<i>S. aureus</i> (%15–99.6 (Yuan ve ark. 2013); <i>E. coli</i> (%9–99.9 (Yuan ve ark. 2013)
	317-4.5 Cu	<i>E. coli</i> (<i>in vitro</i> ve <i>in vivo</i> (Chai ve ark. 2011), 24 saat boyunca yapay idrarda %92.7 ve 6 saat boyunca insan idrarında %90.3 (Zhao ve ark. 2016); <i>S. aureus</i> (%99,0 (Su ve ark. 2016; Chai ve ark. 2011; Sun ve ark. 2016), <i>in vivo</i> (Chai ve ark. 2011)
Martensitik paslanmaz çelik	410-xCu (x = ağırlıkça %1,52–4,74)	<i>E. coli</i> (%96–99,99 (Bahmani-Oskooee ve ark. 2017)
	420-xCu (x = ağırlıkça %0.4–5)	<i>S. aureus</i> (%35,4–99,9 (Morihiro ve ark. 1996; Naoto ve ark. 1996; Liu ve ark. 2008; Wang ve ark. 2014; Wang ve ark. 2014); <i>E. coli</i> (%43.6–99.9 (Liu ve ark. 2008)
	Cr17Ni4–Cu (x = ağırlıkça %3.4–5.06)	<i>S. aureus</i> (%82–99 (Wang ve ark. 2015)
Dubleks paslanmaz çelikler	200-xCu (x = ağırlıkça %1,45–3,57)	<i>S. aureus</i> (%42.8–%93,6 (Nan ve ark. 2016, Nan ve ark.2012); <i>E. coli</i> (%56,1–%97.1 (Nan ve ark. 2012;2016)
	2205-0.2Ag	<i>E. coli</i> (%100 (Yang ve ark. 2016), <i>S. aureus</i> (%99,6 (Yang ve ark. 2016)
	2205–3.02 Cu	<i>P. aeruginosa</i> (%33,1 (Lou ve ark. 2016), %99,5 (Liu ve ark. 2018)
	Cr26Ni5Mo2-3.17Cu-0.07Ag	<i>E. coli</i> (3 saat ve 6 saatte >%99 (Xiang ve ark. 2019)

Not: Varsayılan olarak 24 saat inkübasyon.

Paslanmaz çeliklerdeki antibakteriyel alaşım elementinin içeriği antibakteriyel özelliklerde çok önemli bir rol oynar. Normalde yüksek içerik güçlü antibakteriyel yeteneğe yol açar. Bununla birlikte örneğin yüksek Cu içeriği mekanik özellikler, işleme parametresi ve korozyon direnci üzerinde yan etkiye sahip olabilir. Paslanmaz çeliklerdeki Cu içeriği güçlü antibakteriyel yetenek elde etmek için normalde ağırlıkça %1.52-5.5 aralığındadır. Şekil 1.3 Cu veya Ag içeriğinin bazı antibakteriyel paslanmaz çeliklerin antibakteriyel oranı üzerindeki etkisini özetlemiştir (Zhang ve ark. 2021).

Ağırlıkça %1,5–2,5 Cu içeren 304 paslanmaz çelik, yaşlanma durumunda iyi antibakteriyel yetenek (<%65) göstermemiş ancak Cu içeriğinin ağırlıkça %3,5'e yükseltilmesi ile antibakteriyel oranı büyük ölçüde >%99,99 değerine kadar iyileştirmiştir (Hong ve Koo, 2005). Nan ve ark. (2012), 200 paslanmaz çeliğin ağırlıkça % 1.45 Cu, *E. coli*' ye karşı yalnızca %78,7 ve *S. aureus*'a karşı >%99.99 azalma kaydedildiğini belirtmiş olup ağırlıkça %2,77 Cu içeren 200 paslanmaz çelik hem *E. coli* hemde *S. aureus*'a karşı güçlü antibakteriyel aktivite (>%99,99) göstermiştir. Bununla birlikte Wang ve ark. (2015) iyi antibakteriyel aktivite (>%90) elde etmek için bir Cr₁₇Ni₄ (3.4–5.06) Cu içindeki Cu

içeriğinin ağırlıkça %4,2 veya güçlü antibakteriyel yetenek elde etmek için %4.5 Cu (>99.9) olması gerektiğini ortaya çıkarmıştır.



Şekil 1.3. Paslanmaz çeliğin Cu içeriği ile antibakteriyel oranı arasındaki ilişki (Zhang ve ark. 2021). a) *S. aureus* ile ilişkisi (Nan ve Yang, 2016; Hong ve Koo, 2005; Liao ve ark. 2010; Wang ve ark. 2012) b) *E. coli* ile ilişkisi (Nan ve Yang, 2016; Liao ve ark. 2010; Xi ve ark. 2017; Bahmani-Oskooee ve ark. 2017; Nan ve ark. 2012).

Ag elementinin Cu'dan daha güçlü antibakteriyel özelliği vardır bu nedenle paslanmaz çelikteki Ag içeriği Cu içeriğinden önemli ölçüde daha düşüktür yaklaşık ağırlıkça %0.039-0.3 Ag içeren 2205-0.2Ag çift fazlı paslanmaz çelik, sırasıyla %100 ve %99,5 antibakteriyel oranıyla *E. coli* ve *S. aureus* üzerinde mükemmel bir bakteri önleyici etki sergilemiştir (Yang ve ark., 2016). Liao ve ark. (2010) ağırlıkça %0,2 Ag içeren 304

östenitik paslanmaz çeliğin %99 üzerinde mükemmel bir antibakteriyel orana sahip olduğunu bulmuştur. Cu açısından zengin çökelti nedeniyle korozyon direncinin azaltılması düşünülerek, antibakteriyel çift fazlı paslanmaz çelik hazırlamak için Cu içeren çift fazlı paslanmaz çeliğe az miktarda Ag eklenmiştir ve alaşımın 3 saatlik inkübasyonda *E. coli*'ye karşı güçlü antibakteriyel yetenek (>%99,4 azalma) sergilediği rapor edilmiştir (Xiang ve ark., 2019). Ayrıca paslanmaz çelikteki Ce içeriği ne kadar fazlaysa çeliklerin antibakteriyel yeteneğinin o kadar güçlü olduğu ve %0,11 Ce (304-0.11Ce) içeren 304 paslanmaz çeliğin güçlü antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu (*E. coli* ve *S. aureus*'a karşı %99,1) belirlenmiştir (Jing ve ark., 2007). La ilavesi ayrıca doza bağımlı bir yöntemde antibakteriyel aktiviteye katkıda bulunmuştur (Yuan ve ark., 2013). 316L'deki La içeriği yaklaşık %0.05 olduğunda, antibakteriyel aktivite bulunamamıştır. La içeriğinin ağırlıkça %0,11, ağırlıkça %0,19 ve ağırlıkça %0,42'ye yükselmesiyle, antibakteriyel oranı *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı sırasıyla %54-62, %78-89 ve >99,6 değerlerine yükselmiştir. Tüm bu alaşımların planktonik bakterilerden ziyade yalnızca sapsız bakterilere antibakteriyel işlev gösterdiği rapor edilmiştir (Zhang ve ark. 2021). Antibakteriyel paslanmaz çeliğin işleme süreci de büyük ölçüde antibakteriyel özellikleri etkiler. Bakır içeriği ağırlıkça %18 kadar olan şerit döküm ve soğuk haddeleme ile hazırlanan 304 paslanmaz çelik 24 saat boyunca doğrudan temasta *E. coli* bakteri ölümünün yalnızca %65'ine neden olduğu rapor edilmiştir (Guan ve ark., 2020). Katı çözelti işlemi ile hazırlanan Cu içeren paslanmaz çeliklerin antibakteriyel özelliğinin düşük olduğu raporlanmıştır (Xi ve ark., 2017). Numune katı çözeltiye ve ardından çökeltilmiş faza sahip olmak için eskitme işlemine tabi tutulduğu durum için belirgin bir antibakteriyel fonksiyon görülmemiştir (Yang ve Lu, 2007; Liu ve ark., 2008). Cu içeren paslanmaz çeliklerin antibakteriyel işlevinin ısı işlem sırasında esas olarak ϵ -Cu çökeltisine atfedildiği yaygın olarak kabul edilmiştir. Katı çözeltide ise Cu elementini matriste tamamen çözmüştür böylece bakteri antibakteriyel aktiviteyi önemli ölçüde azaltacak olan Cu bakımından zengin bileşik ile temas edemez. Yaşlandırma işleminden sonra nano ölçekli Cu açısından zengin matristen çökeltme olur ve inkübasyon sırasında bakterilerle temas olduğundan bakterileri öldürüldüğü rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2014). Yapılan araştırmalarda yaşlanma sıcaklığının ve süresinin antibakteriyel özellikler üzerinde etkili olduğunu belirtilmiş olup yaşlandırma sıcaklığı yüksek olmalı ve yaşlandırma süresinin nano ölçekli Cu bakımından zengin fazın matristen tamamen çökeltilmesi ve dolayısıyla yüksek bir antibakteriyel aktivite ile sonuçlanması için yeterince uzun olması gerektiği belirtilmiştir (Zhang ve ark. 2021). Wang ve ark. (2014)'ün çalışmasında, 500 °C

sıcaklığında 4 saat yaşlandırıldıktan sonra elde edilen 420-3.5Cu alaşımı *S. aureus*’a karşı sadece %69,2 değerinde bir antibakteriyel orana sahip olduğu belirtilmiştir. 6 saat boyunca 500-800 °C’de eskitme işlemi antibakteriyel oranı önemli ölçüde %94> değerine kadar iyileştirdiği rapor edilmiştir. Yaşlandırma süresi 700 veya 800 °C’de 240 dakikaya uzatıldığında ise ağırlıkça %1,5 kadar düşük Cu ilavesi bile antibakteriyel hale getirmek için uzun süreli difüzyonla yeterli Cu içeren çökeltiler ortaya çıkarmaya yetmiştir ve bu sistemlerde *S. aureus*’a karşı antibakteriyel aktivite oranı >%99,99 değerlerine ulaşmıştır (Hong ve Koo, 2005).

Katı çözelti işleminin Ag içeren paslanmaz çelikler için güçlü antibakteriyel yetenek sağlayabileceği planlansa da (Liao ve ark., 2016), Ag ve Fe hem katı hem de sıvı halde düşük bir karşılıklı çözünürlüğe sahip olup katılaşma sırasında gümüşün katılaşması ile güçlü antibakteriyel yetenek amaçlanmış olsa da sonuç olarak gümüş açısından zengin bileşikler oluşturan safsızlıklarla reaksiyona girmiştir (Yang ve ark., 2016). Geleneksel Cu veya Ag içeren paslanmaz çeliklerle karşılaştırıldığında Ce içeren paslanmaz çelikler düşük çözünürlük nedeniyle katı çözelti ile muamele edilmiş numunede Ce bakımından zengin bölgelerin çökmesine atfedilen katı çözelti işleminden sonra iyi antibakteriyel yetenek ortaya çıkmıştır (Jing ve ark., 2007).

1.10. Ag veya Cu İçeren Yüzey Kaplamaları

Ag veya Cu içeren yüzey kaplamalarının hücre yapışmasına, kolonizasyona ve ayrıca metal iyon salınımı nedeniyle biyofilm oluşumuna karşı koyabileceği gösterilmiştir (Zhang ve ark., 2001; Cao ve ark., 2011;2013; Li ve ark., 2011; He ve ark., 2017; Hadidi ve ark., 2017; Wojcieszak ve ark., 2017; Ferraris ve ark., 2020). Son zamanlarda antibakteriyel metal alaşımları üzerine yapılan araştırmalar da Cu ve Ag içeren metal alaşımlarının metal iyon salınımı nedeniyle yapışma önleyici ve biyofilm önleyici işlev gösterdiği rapor edilmiştir (Sun ve ark., 2016; Zheng ve ark., 2011).

Gümüş, bakır, çinko gibi antibakteriyel metaller içeren uzun ömürlü, kararlı, güvenli ve geniş spektrumlu antibiyoz gibi iyi özelliklere sahip inorganik antibakteriyel malzemeler organik antibakteriyel malzemelerin dezavantajlarını taşımadığı ayrıca hem bakteri hemde mantarlara karşı yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir (Modak ve ark., 1976; Williams ve ark., 1989). Gümüşün çok geniş bir aktivite yelpazesine sahip güçlü bir antibakteriyel ajan olduğu uzun zamandır bilinmekte olup tıpta uzun yıllardır

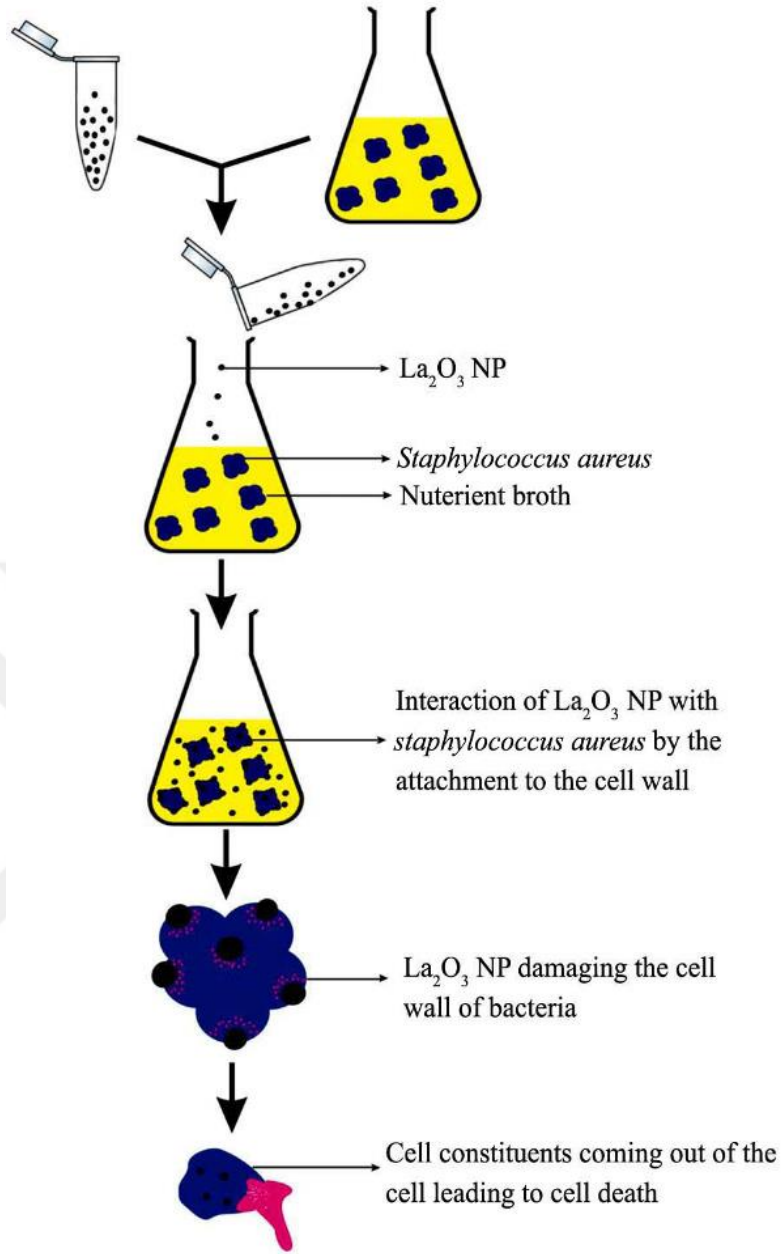
kullanılmıştır (Ersek, 1984; Hu, 1988; Liedberg, 1990, Johnson, 1990; Stamm, 1991; Babycos, 1993). Ag^+ içeren TiO_2 nanopartikülleri, antibakteriyel plastiklerin, kaplamaların, fonksiyonel liflerin, bulaşık kaplarının ve tıbbi tesislerin imalatında dolgu maddesi olarak yaygın olarak kullanılmıştır çünkü Ag^+ düşük konsantrasyonlarda bile birçok bakteri türüne karşı güçlü bir antibakteriyel aktiviteye sahiptir (Spadaro ve ark., 1974; Zhang, 1995; Tomioko, 1994; Zhang ve Wei, 1996).

Ag/Cu gözenekli materyal Cu gözenekli materyal ile karşılaştırıldığında daha yüksek antibakteriyel etkilere ve çok daha iyi geniş bir antibiyoz spektrumuna sahiptir. Özellikle, *B. atrophaeus*'a karşı antibakteriyel özelliklerin Cu gözenekli malzemenin yüzeyinde ince bir Ag kaplamanın birikmesiyle büyük ölçüde iyileştirildiği bildirilmiştir (Jing ve ark., 2008).

1.11. La_2O_3 İçeren Yüzey Kaplama

Yüksek yoğunlukları, yüksek erime noktaları, yüksek ısıl iletkenlikleri ve iletkenlikleri ile karakterize edilen nadir toprak elementleri 4f yörünge elektronları nedeniyle benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması sebebiyle elektronik, tıbbi, biyomedikal ve agronomik alanlarda yaygın olarak uygulanmaktadır (Mekhemer, 2002; Huang ve ark. 2011). Lantan oksit (La_2O_3), 4.3 eV bant aralığına ve yüksek elektrik sabiti ile en düşük kafes enerjisine sahip bir nadir toprak metal oksittir (Gao ve ark., 2004). Ayrıca p-tipi yarı iletken olarak kullanılmaktadır ve elektronik, yakıt hücreleri, optik, manyetik veri depolama alanlarında birçok farklı uygulama alanına sahiptir. La_2O_3 bileşiğinin (yığın La_2O_3 veya nano partikül La_2O_3 olarak) *S. aureus*, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerine karşı toksisitesi çalkalama şişesi yöntemi kullanılarak araştırılmış olup çalışmada *S. aureus*, *E. coli* ve *P. aeruginosa* patojenlerini içeren ayrı kültür şişelerine 10 mg/ml'lik bir nihai konsantrasyonda La_2O_3 yığını ve nanopartiküller ilave edilmiştir. Şişeler daha sonra 100 r/dk'ya ayarlanmış bir çalkalayıcı su banyosunda 37 °C sıcaklıkta 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyondan önce ve 24 saatlik inkübasyonun sonunda, her kültür şişesinden 1 ml numune alınmış seri olarak iki kez seyreltilip ve bu seyreltilmiş numuneden de 100 µL nütrient agar plakalarına yayılmıştır. Bu plakalar 0 ve 24 saatlik koloni sayımları elde etmek için 37 °C sıcaklıkta inkübe edilip tedavi edilmeyen kontroller de bu çalışmaya dahil edilmiştir. Test maddelerinin (yığın La_2O_3 veya nano partikül La_2O_3 olarak) bakteri canlılığı üzerindeki etkisini belirlemek için 0 ve 24 saatte koloni sayıları kullanılmış ve oldukça pozitif sonuçlar elde edilmiştir (Balusamy ve ark. 2012). Bakteriyel toksisitenin olası bir açıklaması serbest

radikallerin indüklenmesidir. Süper oksit ve hidroksil iyonları gibi serbest radikal türleri esas olarak makro molekülleri etkiler (DNA, lipidler ve proteinler) (Balusamy ve ark. 2012). Genellikle lantanid oksitler güçlü OH radikalleri üretmeleriyle bilinirler ve nadir toprak elementlerinde serbest radikal oluşumu $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Yb}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$ sırasına göre olduğu rapor edilmiştir (Hewett ve ark. 1997). Ayrıca başka bir çalışma içerisinde lantan tarafından üretilen reaktif oksijen türlerinin hepatik çekirdeklere ve mitokondriye zarar verdiğini bildirmiş olup (Huang ve ark., 2011) Şekil 1.4’de gösterildiği gibi La_2O_3 NP *S. aureus*'a bakterisine karşı bakterisidal etkinin pozitif yüklü NP ile negatif yüklü hücre duvarı arasındaki etkileşime bağlı olmasının mümkün olduğu belirtilmiştir (Balusamy ve ark. 2012). La_2O_3 NP'nin hücre duvarına bağlanma yoluyla *S. aureus* ile etkileşimi sonucunda hücre duvarına zarar verdiği ve hücre ölümüne yol açtığı görülmüştür.



Şekil 1.4. La_2O_3 NP tarafından indüklenen bakteriyel toksisiteyi temsil eden mekanizma (Balusamy ve ark., 2012)

Sonuç olarak La_2O_3 NP'lerin *S. aureus*'a ve muhtemelen diğer gram pozitif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir. Bakterisidal etkinin kesin mekanizmasını belirlemek için gereken daha fazla araştırma halen devam etmektedir (Balusamy ve ark. 2012).

Metalik nanopartiküller uzun yıllardır insektisit ve bakterisitlerde kullanılmaktadır (Te-Hsing ve ark., 2007). Spesifik morfoloji ve boyuta sahip inorganik materyallerin yapımı ve hazırlanması büyük ilgi görmüş ve gelecek vaat eden materyallerdir (Singh ve ark., 2004; Shahverdizadeh ve Morsali, 2011; Payehghadr ve ark., 2012; Hashemi, ve ark., 2013). Nano ölçekteki malzemelerin yığın halindeki aynı malzemeye göre farklı özellikler gösterdiğini belirtmiştir (Valdes-Solis ve ark., 2006; Marban ve ark., 2010; Jones ve ark., 2010). Bakteriler oldukça kalın bir dış kaplamayı çevreleyen bir grup mikroskobik organizmadır. Basit yapıları vardır ve prokaryotik hücrelere aittirler. Metal oksit nanoparçacıkları, yüzey/hacim oranına göre farklı antibakteriyel özellikler sergiler. Gram pozitif bakteriler hücre duvarının yapısı ile ilgili olabilecek metal nanopartiküllere karşı gram negatif bakterilere göre daha fazla direnç gösterirler (Balusamy ve ark. 2012).

1.12. Antibakteriyel ve Anti-Korozif Malzeme Hazırlama Teknikleri

Antibakteriyel veya anti-korozif malzeme hazırlamak için birçok teknik vardır bunlardan en çok uygulanan iki yöntemden birincisi karışım miktarındaki yüzdeleri belirlenmiş metal tozlarının belirli oranlarda karıştırılması sonucu ark ergitme fırını kullanımı olup argon gazı altında birkaç kez eritilir ve sonra sertleştirme prosesi uygulanmaktadır proses uzun ve yavaş adımlı soğuma süreci içermektedir. Yöntemlerden ikincisi ise paslanmaz çelik üretimi yöntemlerini kapsar ve sırası ile eritme, dökme, şekillendirme, ısıl işlem, kabuk temizleme, kesme ve parlatma gibi oldukça uzun süren yüksek makine gücü ve ısı dolayısı ile yine maliyetli işlemler gerektirmektedir.

Bu yöntemlere ek olarak yarım yüzyıldır literatürde farklı alanlar da kullanılan elektrokimyasal kaplama yöntemi alternatif olarak kullanılmakta olup sadece bir çözelti ve iki elektrot ile gerçekleştirilmektedir. Maliyeti oldukça az ve süreside nispeten çok daha kısadır. Bu çalışmada elektrokimyasal proses ile kaplamalar yapılacağından konu hakkında özet bilgiler verilecektir.

1.12.1. Elektrokimyasal kaplama

Elektrokimyasal kaplama çözeltideki metal iyonlarının polarize bir ara yüzde elektro-indirgendiği ve elektrot yüzeyinde metalik bir film oluşturmak üzere çekirdeklendiği bir işlemdir ve bu işlem ile elde edilen yüzeyler alt metal tabakanın (altlık malzeme/metal)

korozyonunu önleyici, aşınma önleyici, estetik veya katalitik özellikler kazandırabilen başka bir metal tabakasıyla kaplanmasını sağlar. Bu yöntem ile bir yüzyılın üzerinde bir süredir ticari olarak kaplanana metallere örnek çeşitli bakır ve çinko bazlı alaşımlarla birlikte Cr, Ni, Cu, Au, Ag, Zn ve Cd elementleri verilebilir (Cihangir, 2018). Elektro kimyasal kaplama alanları hassas mikro işlemci üretiminden lazer yarı iletkenlerinin hazırlanmasına veya uçak gövde sistemlerinde süper koruyucu kaplamalara kadar çok geniş bir yelpazede uygulanmaktadır. Mücevher, sıhhi tesisat, çatal bıçak takımı ve süs eşyaları gibi ev eşyalarında gerek korozyon koruması gerek estetik görünüm kazandırma gibi yerine göre farklı amaçlarda örneğin krom, nikel, altın ve gümüş gibi metallerin elektrokimyasal kaplaması yapılabilirken aynı zamanda otomotiv veya havacılık uygulamalarında koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere krom, kadmiyum, çinko elektrokimyasal kaplamaları uygulanmaktadır (Cihangir, 2018).

Elektrodepozisyonun kökleri erimiş tuzları elektrolize etmek için yeni keşfedilen voltaik yığınları kullanan Davy ve Faraday'ın ilk çalışmalarına dayanmaktadır. Elektro kimyasal indirgeme yoluyla elementlerin çoğu ilk kez izole şekilde saf olarak elde edilebilmiştir (Cihangir, 2018). İlk ticari işlemlerden biri 1840 yıllarında kullanılan gümüş ve altının elektrokimyasal kaplaması için John Wright tarafından Birmingham'da geliştirilmiştir ve temeli parlak altın metalik tortular elde etmek için siyanür bazlı elektrolitlerin kullanımına dayanmaktadır. Bu zamandan beri çoğu ticari elektrokimyasal kaplama banyoları sulu çözeltilere dayanmaktadır (Schlesinger ve Paunovic, 2000).

Elektrokimyasal indirgenme süreci prensipte oldukça basit olup aşağıdaki reaksiyonda tanımlanmıştır.



Her ne kadar prensipte basit olsa da indirgeme işlemi çok karmaşıktır ve çok sayıda katkı maddesi dahil edilmesi gerektiğinde bir miktar daha karmaşıklaşabilir. Elektrokimyasal prosesin gerçekleştiği banyo genellikle kaplanacak ana metal şeklinde kaplanması amaçlanan metalden oluşan bir metal kaynağı metal iyonlarını çözündürmek için bir ligand maddesi ve iletkenliği sağlamak için iyonlarla birlikte çözeltiyi stabilize etmek için katkı maddeleri, çözelti pH'ını tamponlamak için tuzlar, tortu morfolojisini kontrol etmek için katkı maddeleri içermelidir. Aslında bu işlemlere bakıldığında şunu söylemek

doğru olur, ne kadar sade banyo o kadar basit proses kontrolü. Yani seçilen çözeltinin doğru olması ile birçok ek malzeme katkı malzemesinden kaçınmak proseslerin sürdürülebilirliği açısından önem arz etmektedir (Cihangir, 2018).

Elektro kaplamanın hizmet verdiği başlıca endüstriler şunlardır: Otomotiv (%34); Ağır Sanayi (%30); Havacılık (%27); Aletler ve Bağlantı Elemanları (%28). Ayrıca ürünler evsel ve ticari kullanım amaçlı ürünlerin üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Sektörde üretilen kaplamaların işlevi korozyon (%42), dekoratif (%31), aşınma (%22), diğer (%5) olarak ayrılmaktadır (Cihangir, 2018).

Elektrokaplama için Pan-Avrupa istatistikleri mevcut değildir, ancak AB’deki yüzey işleme sektörünün toplam boyutu Almanya’da mevcut olan iyi istatistiksel verilerden çıkarılabilmektedir. Yüzey işleme endüstrisinde yaklaşık 56.000 çalışanı ve toplam 4 milyar Euro’luk Pazar hacmi ile yaklaşık 2.100 işletme bulunmaktadır. Fransa’daki pazarın toplam büyüklüğü 6 milyar Euro olarak tahmin ediliyor. Galvanik kaplamanın Avrupa’da yaklaşık 1 milyon kişiyi istihdam ettiği 2010 raporlarına göre tahmin edilmektedir (IONMET Internal Report, 2010).

1.12.2. Su içermeyen elektrokimyasal işlemler

Sulu çözeltilerle ilgili sorunlar sebebi ile son birkaç yılda susuz çözeltilere büyük ilgi görülmektedir. Bunun temel sebebi çevreye zararlı maddelerin kullanımını azaltmak için artan evrensel ölçüde ciddi bir baskı vardır çünkü azalan su kaynaklarının gerçekliği ile bunların kirletilmesi de eklenince doğrudan sulu çözeltilerin orta ölçekli işletmeler de bile yıllık mega ton bazına kullanılması uzun yıllar sürdürülebilecek bir proses olarak görülmemektedir (Cihangir, 2018).

Krom ve nikel kaplama gibi işlemler için AB ve ABD mevzuatı bu kimyasalların bazılarının kullanıldığı çözelti banyolarını sınırlamaya çalışmaktadır. Ayrıca havacılık endüstrisinde korozyon önleyici kaplama olarak yaygın olarak kullanılan kadmiyum gibi bazı metal kaplamaların kullanımını ortadan kaldırmak için ciddi bir çaba sarf edilmektedir. Bu nedenle alüminyum ya da kadmiyum, krom yerine geçebilecek metal/alaşım kaplama metallerinin elektrokimyasal proseslerine uzun süredir ilgi duyulmaktadır. Hem iyonik hem de moleküler olarak kullanılabilecek çeşitli alternatif çözücüler ortaya çıkmış olup bunlar polar ve polar olmayan çözücüler olarak ayrılmaktadır (Cihangir, 2018). Polar çözücüler elektrolitleri çözebilir ve yüksek iletkenliklere ulaşabilirler ve bunun temel nedeni küçük

solvent moleküllerinin genellikle yüksek bir akışkanlık sunma kabiliyetidir. Bununla birlikte tüm polar moleküller oksijen gibi elektronegatif elementlere sahiptir. Polar çözücüler bu kadar iyi olmasının nedenlerinden biri iyi elektron vericileri olmaları sebebi ile güçlü bir şekilde koordine edilmiş metal iyonları ile sonuçlanan doğalarından gelir ve sonuç olarak hedef metallerin indirgeme potansiyellerini çözücü olarak kullanılan ortam moleküllerinin bozulmasına imkân vermeden negatif değerlere taşıma eğilimindedir. Bazı pozitif metaller polar çözücülerden elektro kimyasal olarak çökeltilebilir ancak sulu çözeltilere kıyasla ciddi bir avantajı yoktur. Hidrokarbon tabanlı çözeltiler ele alındığında metallerin elektrokimyasal kaplamasında kullanıldığı görülmektedir ancak geniş potansiyel pencereler sağlayabilmelerine rağmen bu solventlerin iletkenliği zayıftır (Cihangir, 2018). Bununla birlikte alüminyum kaynağı olarak kullanılan trietil alüminyumun kullanılması nedeniyle çalıştırılması zordur çünkü tolüen gibi oldukça yanıcı bir çözücü ile birlikte kullanıldığında tehlikeli olan piroforik sistemler ortaya çıkar. Pb, Cr, Ti, Cd, Cu ve Sn gibi aromatik çözücüler kullanılarak farklı metallerin elektrokimyasal kaplaması da çalışılmıştır (Despić ve ark., 1976; Jovićević ve ark., 1977). Susuz çözeltilerde elektrokimya konusu çok daha derin analiz ile Izutsu tarafından kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmiştir (Wasserscheid ve Waffenschmidt, 2002).

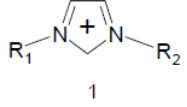
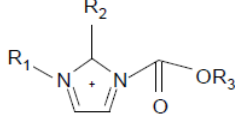
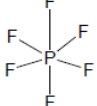
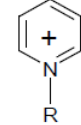
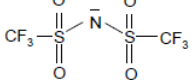
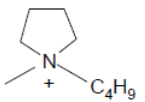
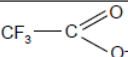
1.12.3. İyonik sıvılar

Yüksek sıcaklıkta erimiş tuzlar 1800'lerin başlarından beri metal indirgeme için kullanılmaktadır ancak metal kaplama için kullanımları yüksek sıcaklıklarda çalışmanın pratik zorlukları nedeniyle günümüzde sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte en büyük elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarından biri alüminyum için Hall-Héroult prosesidir ve bu işlemde 940–980 °C'de milyonlarca ton çözelti ile gerçekleştirilir. Özetle Na_3AlF_6 çözeltisinde Al_2O_3 çözen bir erimiş kriyolit tuz çözeltisi kullanılır ve erimiş tuz banyosunun elektrolize edilmesini takriben %99,5–99,8 saf alüminyum üretilebilir. Ancak sadece tuz sisteminden oluşan su içermeyen sistem olmasına rağmen elektrolitik reaksiyonda karbondioksit çıkışı ciddi ölçekte elektrik enerjisi tüketimi nedeniyle iklim değişikliğine negatif anlamda katkı sunmaktadır (Cihangir, 2018). İyonik sıvılar olarak adlandırılan düşük ve hatta oda sıcaklığında proses olanağı tanıyan erimiş tuzların keşfi yeni bir çağ başlatmıştır ve başlangıçta AlCl_3 gibi Lewis asit katalizörleri kullanılarak Friedel ve Crafts aromatik ikame reaksiyonları için literatürde yer edinmiştir (Friedel ve Crafts, 1877). Reaksiyon

işlemi sırasında daha sonra kararlı bir katyonik ara madde ile erken bir iyonik sıvı olarak tanımlanan kırmızı renkli bir yağ oluşmuş ve literatüre Walden'in kazandırdığı yaklaşık olarak 12 °C erime noktasına sahip etilamonyum nitrat çözeltisi kazandırılmıştır (Walden, 1914), ancak Walden'in bu çözeltisi on yıllar sonra literatürdeki anlamını bulmuş ve ilk iyonik çözeltiler sınıfına girmiştir. Düşük sıcaklıkta erimiş tuzların bilinçli olarak oluşturulmasına yönelik ilk girişimler 1950 yıllarında LiCl/KCl/AlCl₃ ötektiği kullanılarak üretilmiştir. Bu on yılın sonundaki çığır açıcı çalışma etilpiridinyum klorür/AlCl₃ ötektiklerini ve daha sonra N-bütilpiridinyum katyonlarını kullanmıştır. Bu sıvılar oldukça viskoz ve yüksek elektriksel dirence sahip sıvılardı ancak Hussey ve ark. 1-etil-3-metilimidazolyum katyon olarak kullanıldığında ilk gerçek oda sıcaklığında iyonik sıvı elde edilmiştir bu sıvılar alüminyum elektrolitik biriktirme prosesini incelemek için yaygın olarak kullanılmıştır ve yakın zamanda tekrardan gözden geçirilmiştir (Endres ve ark., 2017). Amonyum halojenürlerin alüminyum klorür ile karışımları çoğunlukla [AlCl₄]⁻ ve [Al₂Cl₇]⁻ olan bir dizi kompleks anyon oluşturur. Daha elektropozitif metallerin katodda elde edilmesinin başarılmasıyla birlikte alüminyum alaşımlarının elektrokimyasal kaplamasını incelemek için kullanılmışlardır ancak bunlarla ilgili sorun nem ile temas halinde hidrolize olmaları ve bu nedenle kullanımlarının endüstriyel anlamda zor olmasıdır. Wilkes ve Zaworotko, tetrafloroborat veya etanoat anyonlarını imidazolyum katyonlarıyla birleştirerek havada ve suda kararlı bir iyonik sıvı yapmışlardır (Wilkes ve Zaworotko, 1992). Bunlar çok elektroaktif bir element içermez ve dolayısıyla daha geniş bir potansiyel penceresi sunmaktadır. BF₄⁻ anyonun erime noktasını düşüren ve viskoziteyi azaltan delokalize bir yük özelliğinden faydalanmaktadırlar. Ayrık anyonlar ve katyonlar kullanan iyonik sıvıların ilk tanımından bu yana çok çeşitli tuzlar sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. En yaygın katyon ve anyonlardan bazıları Tablo 1.6'da listelenmiştir (Cihangir, 2018).

Şimdiye kadarki en büyük çalışma 1-alkil 3-metil imidazolyum katyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Tablo 1.6'daki Bileşik 1 en düşük viskozite). Literatürde pek çok tutarsızlık vardır ancak bunlar genellikle *mim veya *MIM olarak kısaltılır, burada * alkil grubudur, yani Bmim veya BMIM, 1-bütil 3-metil imidazolyumdur. Bu katyon için yakın zamanda benimsenen isimlendirme C₄mim'dir. Etil ve bütil ikameli katyonlar en düşük erime noktalarına ve en düşük viskoziteye sahip oldukları için en yaygın olarak kullanılanlardır.

Tablo 1.6. İyonik sıvılarda yaygın olarak kullanılan katyonlar ve anyonlar (Cihangir, 2018)

Nitrogen based Cations	Discrete Anions
 1	
	
	
	$(CN)_2N^-$
$R_1R_2R_3R_4N^+$	

Çeşitli klorür tuzlarını karşılaştırarak katyonik bileşenin etkisi ayrıca incelenmiş olup yüksek erime noktalarına sahip NaCl ve KCl gibi alkali metal klorürler deki katyonun uygun bir organik katyonla değiştirilmesi ([EMIM]⁺ veya [BMIM]⁺ gibi) erime noktasını önemli ölçüde düşürdüğü görülmüştür (Cihangir, 2018). Daha düşük erime noktalı iyonik sıvılar oluşturan faktörler düşük simetri, zayıf moleküller arası bağ, örneğin hidrojen bağından kaçınma gibi basamakları içermekte olup katyonda iyi bir yük dağılımı sağlamaktadır. Ancak katyonik bileşen sistemin erime noktasını kontrol eden tek faktör olmayıp anyon ayrı bir rol oynar. Katyonu sabit tutarak (örneğin [EMIM]⁺) aynı yükü korurken anyonun boyutunu değiştirmek erime noktasını değiştirir, örneğin [EMIM]Cl 87 °C'lik bir erime noktasına sahiptir ancak Cl⁻ anyonu [NO₃]⁻ (38 °C), [AlCl₄]⁻ (7 °C), [CF₃CO₂]⁻ (-14 °C) vb. gibi farklı anyonlar ile değiştirilerek daha düşük erime noktaları elde edilmektedir. Anyon boyutu arttıkça sistemin erime noktasında daha da azalma olduğu ve ekstra birkaç anyonik türün varlığının sistemin erime noktasını azalttığı gösterilmiştir (Cihangir, 2018). Halojen tuzuna eklenen Lewis asidi türlerinin molar oranının anyonik türleri değiştirebildiği görülmüştür ve hiç şüphesiz anyonik türlerin bu karışımı sistemin erime noktasında bir azalmaya neden olur çünkü sistemin lokal moleküler yük dağılımı artan anyonik türlerin yerleşmesi ile değişecektir (Cihangir, 2018). İyonik sıvıların ölçülebilir bir buhar basıncı yoktur ve bu genellikle onların yeşil kimya çözücülerini olduklarını gösterdiği şeklinde yanlış

bilgi olarak literatürde sıklıkla karşımıza çıkmaktadır aslında bu özellik reaksiyon karışımını damıtma yoluyla etkili bir şekilde ayırmanın mümkün olduğu ve bu sıvılarla yüksek vakum koşulları altında çalışma imkanının olduğu anlamına gelmektedir (Cihangir, 2018). Aslında bir anlamda yeşil kimya çözücülerini olarak geçmesinin temel nedeni endüstri çalışanlarda birçok kanser ve ağır kimyasal hasar türünün buharlaşan sıvıların molekülleri dolayısıyla olmasıdır. Örneğin krom ve kadmiyum gibi metallerin elektrokimyasal kaplama prosesinde ya da diğer asidik sulu kapama banyolarında endüstriyel kanser oranları oldukça yüksektir bunun sebebi çözeltilerin oda sıcaklığında bile rahatlıkla buharlaşma dediğimiz proses ile çevre atmosfere salınmasıdır ancak iyonik sıvılar toksik bile olsa direk temas kaçınması olduğu sürece solunuma ile vücuda zarar vermeyeceğinden yeşil kimya çözücülerini olarak lanse edilmektedir (Cihangir, 2018). İyonik bir sıvının termal kararlılığı doğrudan heteroatom karbon ve heteroatom-hidrojen bağlarının gücü ile ilgili olup aminlerin veya fosfanların alkilasyonundan oluşan iyonik sıvılar daha yüksek termal stabilite gösterirler ancak 150 °C'ye yakın sıcaklıklarda retro-kuaternizasyona uğrama eğilimi gösterirler (Cihangir, 2018). Bununla birlikte, belirli iyonik sıvıların çok yüksek termal kararlılık gösterdiği raporlanmıştır örneğin [EMIM][BF₄] 300 °C'lik bir sıvı kararlılık aralığına sahiptir ve [EMIM][(CF₃SO₂)₂N]⁻'nin 400 °C sıvı aralığına sahip olduğu gösterilmiştir (Cihangir, 2018).

Ortam sıcaklığındaki erimiş tuzların viskozitesi kısmen iyonların boyutundaki farklılıktan ve ayrıca artan boşluk hacminden dolayı yüksek sıcaklıktaki erimiş tuzlardan birkaç kat daha yüksektir. Bu çözeltilerin viskozitesi ayarlanabilir ancak en düşük elde edilen değerin yaklaşık 10 cP olduğu bilinmektedir. En düşük viskoziteye sahip iyonik sıvılar yüksek oranda florlu anyonlara sahip olma eğiliminde olup en yaygın olarak kullanılan iyonik sıvılar için bazı tipik değerler Tablo 1.6'da gösterilmektedir (Cihangir, 2018).

1.12.4. Derin ötektik sıvılar

Yukarıdaki paragraflarda değinildiği üzere ilk iyonik sıvılardan bazıları düşük erime noktalı ötektik oluşturan alüminyum ile kuaterner amonyum tuzlarının karışımlarıydı. Ötektik iki bileşenli bir faz diyagramında minimum erime noktasına sahip bileşim oranını temsil eden nokta olarak tanımlanmaktadır. Erime noktasında önemli bir düşüşün meydana gelmesi için iki bileşen arasında güçlü bir kompleksin oluşması gerekmekte olup bu bileşenlerden biri genellikle bir halojenür tuzudur ve bunlar diğer bileşenle iyonik veya

hidrojen bağları oluşturabilir (Cihangir, 2018). Abbott, iyonik ötektik oluşturan bileşik türlerini dört kategoride sınıflandırmıştır ve aşağıdaki reaksiyon da verilen genel formül ile tanımlanmaktadır (Abbott ve ark.,2003).



Cat⁺'nın genellikle herhangi bir amonyum, fosfonyum veya sülfonyum katyonu (ötektik tip-4 sistemlerde metal iyonu da olabilir) X⁻ ise normalde bir halojenür anyonudur (genellikle Cl⁻). Halojenür anyonu bir Lewis veya Brønsted asidi Y ile etkileşime girer ve z stokiometrik sabite karşılık gelen bileşim oluşur. Abbot'un tanımladığı şekli ile derin ötektik sıvıların genel formülasyonun farklı durumları ile aşağıdaki tabloda gösterildiği gibidir (Abbott ve ark.,2003).

Tablo 1.7. Derin ötektik sıvıların genel formülasyonu (Koura ve ark. 1996), (Simanavicius ve ark. 1997), (Lin ve Sun, 1999), (Abbott ve ark. 2001), (Sitze ve ark. 2001), (Wilkes, 2002), (Xu ve ark. 2006), (Yang ve ark. 2003), (Abbott ve ark. 2003), (Abbott ve ark. 2004), (Abbott ve ark. 2005)

Tip-1 Y	MCl _x , M	Zn, Sn, Fe, Al, Ga,In
Tip 2 Y	MCl _x ·yH ₂ O, M	Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Tip 3 Y	RZ, Z	CONH ₂ , COOH, OH
Tip4 Cat+X ⁻	ZnCl ₂ , AlCl ₃ Y	RZ, Z = CONH ₂

Tip 1 ötektik başlangıçta alüminyum klorür için kullanılan konsepti ZnCl₂, SnCl₂ ve FeCl₃ gibi diğer Lewis asit metal tuzlarına genişletmiştir. Bunların tümü elektrokimyasal metal biriktirme ve Lewis asit katalizi için kullanılabilecek oda sıcaklığında ötektik karışımlar oluşturmuştur. Bu karışımlarda metal tuzu ile klorür arasında iki bileşenin oranlarına bağlı olarak ZnCl₃⁻ veya Zn₂Cl₅⁻ formunda bir kompleks anyon oluşturan bir kovalent/iyonik bağ oluştuğu rapor edilmiştir (Abbott ve ark.,2003).

Tip 2 ötektik öncelikle kromun elektrokimyasal kaplaması için çalışılmıştır. Tip 3 ötektikte klorür anyonu bir hidrojen bağı oluşturabilen bileşiklerle kompleksler oluşturur ve bu formülasyona çeşitli amidler, alkoller ve karboksilik asitler dahildir. Derin ötektik

çözücüler (DES) metal biriktirme ve çözünme dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılmıştır (Abbott ve ark.,2003).

DES'lerde tuzların kafes enerjisi bir kompleks oluşturarak azaltılmaktadır. Bu sıvıların bir avantajı hidrojen bağı donörlerinin basit bileşikler olması olup birçoğu toksik değildir ve ucuzdur. Bunlar gliserol, fruktoz, üre ve oksalik asit gibi basit bileşikleridir içerebilir. İki bileşiğin orta derecede ısı ile karıştırılmasıyla endotermik reaksiyon ile elde edilirler. Son zamanlarda yapılan çalışmalar ile bir ekstrüder kullanılarak sürekli akış modunda hazırlanabileceklerini bile göstermiştir (Crawford ve ark., 2016). Bu sıvılar genellikle atmosferik nem şartlarında oldukça stabildirler ve birçoğu biyolojik olarak parçalanabilir ve bazıları ihmal edilebilir toksisiteye sahiptir. Metal halojenür ve kuaterner amonyum iyonik sıvılar amidler ve asitler gibi hidrojen bağlama türleri ile karşılaştırıldığında donma noktalarında daha yüksek değişime sahip olduğu görülmüştür ve bu durumun nedeni kovalent bağların hidrojen bağlarından daha güçlü olması ile açıklanmıştır (Cihangir,2018).

Tablo 1.8 oluşan komplekslerin farklı donma noktalarını göstermektedir örneğin saf metal tuzunun donma noktası T_f ile kompleks oluşturan diğer molekül olan kolin klorür molekülünün donma noktası T_f^* ile ve oluşan DES kompleksinin donma noktasındaki değişim ΔT_f değeri ile verilmiştir ve bu değişim anyon ile kompleks oluşturu maddenin birbiriyle ne kadar güçlü etkileşime girdiği ile ilgilidir (Endres ve ark., 2017). Tablo 1.8 ΔT_f 'nin Tip 1 ötektikler için diğer ötektiklere göre daha büyük olduğunu göstermektedir. Metal tuzu ile oluşturulan kovalent/iyonik bağ Tip 3 ötektikte oluşan hidrojen bağından daha büyük olacağından değerlerin ortaya çıkması makuldür. Abbott ve ark. (2017) anyon ve HBD arasındaki etkileşimin entalpisini belirlemek için kullanılan kalorimetri yöntemini kullanmışlardır ve bu yöntemde özetle iki bileşenin ısı kapasitesini ve karışımın ısı kapasitesini ölçerek bileşenler arasındaki etkileşimin entalpisini belirlemek için bir Hess döngüsü olgusunu kullanmışlardır. Kullanılan hidrojen bağ vericilerin (HBD) tümü fenolik bileşikler ve ikameli benzoik asitlerdir. Etkileşim entalpisinin hidrojen bağı oluşumunun tipik özelliği olan -10 kJ.mol^{-1} ile -20 kJ.mol^{-1} olduğunu ve ΔT_f değerlerinin ise donma noktasının düşmesiyle güçlü bir şekilde ilişkili olduğu rapor edilmiştir (Abbott ve ark. 2017).

Tablo 1.8. Kolin klorür karıştırılmış çeşitli metal tuzları ve amidler (2:1) için donma sıcaklıkları (Endres ve ark., 2017)

		$T_f/^\circ\text{C}$	$T_f^*/^\circ\text{C}$	$\Delta T_f/^\circ\text{C}$
Type 1	ZnCl^2	24	283	259
	SnCl^2	37	246	209
	FeCl^3	65	306	241
Type 2	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4	83	79
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	117 ^a	107
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16	86	70
	$\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	91	85
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48	100 ^a	52
Type 3	Urea	12	134	122
	1, Methyl urea,	29	93	64
	1,3 Dimethyl urea	70	102	32
	1,1 Dimethyl urea	149	180	31
	Thiourea	69	175	106
	Acetamide	51	80	29
	Benzamide	92	129	32

Not: "a" ayrışma sıcaklıklarını belirtir.

Tip 3 ötektik sisteminde hidrojen bağı NMR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir (Abbott ve ark., 2007). Ayrıca kolin florürün florür anyonu, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$ $(\text{CH}_3)_3\text{F}^-$ ve üre arasındaki etkileşimi araştırmak için Heteronükleer Overhauser etki spektroskopisi (HOESY) kullanılmış olup üre üzerindeki protonlar ve florür anyonu arasında yoğun çapraz korelasyon gözlemlenmiştir. Hızlı atom bombardımanı kütle spektrometrisi sonuçları da ayrıca $[\text{Cl}_2\text{urea}]^-$ ve $[\text{Cl}_1\text{lurea}]^-$ kümelerinin varlığını desteklemektedir. DES sistemlerinin fiziksel özelliklerini etkileyen faktörler yukarıda tartışılan iyonik sıvılar için belirtilen durumlara benzer sadece kullanılan bileşenler açısından değil, kompozisyon açısından da ayarlanabilir özelliktedirler. Pratik olarak birçoğu Tip 3 ötektik sıvının hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini ayarlamak için genellikle birden fazla HBD'ye sahip olunabileceğini raporlanmıştır (Cihangir,2018).

En düşük viskoziteye ve en yüksek iletkenliğe sahip DES, Tablo 1.8’de gösterildiği gibi kolin klorür (ChCl) ve etilen glikol ile yapılan karışımdır. Ticari adı Ethaline olarak bilinen bu sıvı en yaygın kullanılan DES sistemlerinden biridir. Glikol ve klorür anyonu muhtemelen serbestçe hareket edebilen ve sıvının viskozitesini azaltan bazı "serbest" glikol ile sonuçlanan nispeten zayıf etkileşimlere sahiptir. Glikol bazlı sıvılar çinko ve çinko alaşımlarının (Abbott ve ark., 2007) biriktirilmesinin yanı sıra paslanmaz çeliğin elektrokimyasal olarak parlatılması içinde kullanılmıştır (Abbott ve ark., 2005).

Tablo 1.9. 298 K'da çeşitli iyonik sıvıların viskozitesi ve iletkenliği (Cihangir, 2018)

Cation Anion	κ /mS.cm ⁻¹	η /Cp
EMIM BF ₄	14	32
EMIM N(CF ₃ SO ₂) ₂	8.4	28
BMIM BF ₄	3.5	180
BuMePy N(CF ₃ SO ₂) ₂	2.2	85
choline Zn ₂ Cl ₅	0.02	76000
choline CrCl ₄ .6H ₂ O	0.37	2346
choline CoCl ₃ .6H ₂ O	1.7	392
choline Cl·2urea	0.75	632
choline Cl·2propanediol	2.2	89
acetylcholine Cl·2propanediol	0.51	117
choline Cl·malonic acid	0.36	3340
choline Cl·2ethylene glycol	7.6	36
ZnCl ₂ . 3.5 urea	0.06	11340
2CrCl ₃ .6H ₂ O: urea	5	2602

Tip 4 ötektik sistemler kuaterner amonyum tuzlarına sahip olmadıkları için diğer üç tipten biraz farklıdır. Yapılarında kuaterner amonyum tuzu yerine kompleks bir metal tuzu ile bir glikol veya amid olan bir HBD arasında oluşturulur. Bu ötektik türünün bazı örnekleri arasında ZnCl₂-üre, (Abbott ve ark., 2007) AlCl₃-asetamid ve SbCl₃/TeCl₄-asetamid (Nguyen ve ark., 2013) yer almaktadır. Çoğu durumda metal tuzu, anyon ve katyon içeren bir metal oluşumu için farklı anyon türleri örneğin ZnCl₂ ve üre formunda [ZnCl⁺.üre] ve

[ZnCl₃⁻] gibi iyonlar oluştururlar. Bu duruma benzer bir şekilde, alüminyum klorür ve bir dizi amid içinde aynı durum söz konusudur ve aşağıda örneklendiştir (Abbott ve ark., 2014).



Benzer bir yaklaşım AlCl₃⁻ kompleksine dipropil sülfür kullanılarak Fang ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Fang ve ark., 2015). Bu sistemlerle ilgili ilginç olan durum metalin, çift tabakada bulunan metal iyonlarının konsantrasyonunu değiştirecek olan katyonik bir biçimde mevcut olmasıdır. Tip 4 ötektikler, katyonik metal kompleksleri ürettikleri için kullanışlıdır ve elektrot yüzeyine yakın çift tabakanın yüksek metal iyon konsantrasyonuna sahip olmasını sağlar. Abbott ve ark. (2017) Ayrıca nitrat tuzları kullanarak halojenür içermeyen ötektikler üretmişlerdir örn. Zn (NO₃)₂.6H₂O. 2propilen glikol ve bu yapıların oldukça iyi iletkenliği ve düşük viskozitesi vardır ($\kappa = 20 \text{ Scm}^{-1}$, 25 °C de). Binnemans ve arkadaşları, Cu((CF₃SO₂)₂N)₂ ile asetonitril (Brooks ve ark., 2011) arasında kompleks katyonunu [Cu(CH₃CN)₄]²⁺ oluşturan bir yapı oluşturmak için benzer bir yaklaşım uygulamışlardır.

1.12.5. İyonik sıvılarda elektrokimyasal kaplama

Metallerin elektrokimyasal kaplamasını ele alan kapsamlı literatür araştırmalarının ve kitapların olduğu bir dizi referans cümle sonuna eklenmiştir (William ve Hussey, 1997; Endres ve ark., 1999; Abbott ve McKenzie, 2006; Abbott ve ark., 2007; Abbott ve ark., 2014;). Bu kapsamlı konunun literatürde çok kaliteli özetleri bulunması dolayısı ile buraya tamamının özetlenmesi mümkün olmasa da iyonik sıvıların elektrodpozisyon için sulu çözeltilerden farklı olmasının nedenlerini ve önceki iyonik sıvı çalışmalarında neden bazı tutarsızlıklar olduğunu belirtmek önem arz etmektedir. Çoğu metal ortam sıcaklığındaki iyonik sıvılardan elektrokimyasal olarak elde edilebilmektedir ve konu hakkında Abbott ve Endres tarafından kapsamlı yayınlar ve kitaplar da ele alınmıştır (Endres, 2004; Abbott ve McKenzie, 2006; Endres ve Zein, 2006; Abbott ve ark., 2015). Bu çalışmalarda özetle kullanılacak en uygun iyonik sıvının amaçlanan metale bağlı olduğu vurgulanmaktadır. Al, Li, Ti, V ve W gibi reaktif metaller için en uygun olan ayrık anyonlu iyonik sıvılardır. Tip 1 ötektikler Al, Ga ve Ge gibi metaller için daha uygun olup, Cr ise Tip 2 ötektikler için oldukça uygundur. Zn, Cu, Ag gibi daha düşük değerli metaller ve bunların alaşımları Tip 3

ötektik sıvılar için daha uygun olduğu rapor edilmiştir. Çoğu metalin elektrokimyasal indirgenmesi için iyonik sıvılar kullanılabilirse bunların her yerde kullanılmamalarının teknik ve ekonomik nedenleri vardır ancak bazı özel durumlarda neden kullanılmaları gerektiğine dair benzersiz nedenlere odaklanmak muhtemelen daha önemlidir.

Yeni yüzey morfolojileri: İyonik sıvılar yeni elektrokimyasal kaplama morfolojilerinin elde edilmesini sağlamışlardır. Sulu çözeltiler iyonik sıvılarla nanokristal yapılara kıyasla büyük kristallitlere sahip elektrokimyasal kaplama morfolojisi oluşturma eğilimindedirler. Özet olarak elektrolit dinamikleri içinde incelenen iyon transferlerinin gerçekleştiği çift katmanlı yapı bunun bir nedeni olabilir ve bu yapıda oluşan değişimlerin kullanılan katyonun morfolojisini önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir (Zein ve ark., 2006; Liu ve ark., 2008). Yapılan bir diğer çalışmada daha büyük aromatik katyonların küçük alifatik olanlardan daha küçük tane boyutlarına sahip morfolojiler ortaya çıkardığı rapor edilmiştir (Eiden ve ark., 2009). Morfolojik olarak özel gözenekler, tüpler ve teller üretmek için işaretler ve şablonlar kullanılarak çeşitli mikro yapılar elektrokimyasal olarak elde edilmiştir. Endres ve ark. (2017) farklı renklerde fotonik cihazlar için kullanılan çeşitli 3D Cu (Zein ve ark., 2012) ve Si (Liu ve ark., 2012) yüzeyleri oluşturmuştur. Polimer şablonlar aracılığıyla çeşitli iyi tanımlanmış gümüş (Kazeminezhad ve ark., 2007) ve alüminyum (Pomfret ve ark., 2008) nano teller elektrokimyasal olarak elde edilmiştir ve farklı literatür taraması çalışmalarında özetlenmiştir (Endres ve ark., 2017). İyonik sıvılar en fazla metal köpük üretimleri, kompozit malzemeler, yeni yarı iletkenler ve fotokatalist üretimi gibi konularda ilgi çekmiş ve potansiyel kullanım alanları sunmuştur.

Toksik çözeltilerin değiştirilmesi: Yukarıda açıklandığı gibi, sulu elektrokimyasal kaplama banyoları ile ilgili önemli bir sorun suyun son durağının doğal kaynaklara karışması olacaktır. Örneğin su ile yapılan elektrokimyasal işlemler sonucu doğaya salınmadan önce NaCN, CrO₃, NiSO₄ ve CoCl₂ gibi toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılması gerekmektedir (Abbott ve ark., 2008; Adelkhani ve Arshadi, 2009; Zhu ve ark., 2009). Bunun temel sebebi suyun nispeten yüksek buhar basıncına sahip olması sebebi ile normal şartlarda bile kapalı saklama ünitelerinde tutulmadığı sürece atmosfere varsa içeriklerinde sülfür gazları ile birlikte salınmadır. Abbott ve ark. (2004) Cr(VI) yerine Cr(III) bazlı ilk krom kaplama sistemini üretmek için iyonik sıvıları kullanmışlar ve bu proses Belçika'da OCAS tarafından ton ölçeğine yükseltilmiştir (Abbott ve ark., 2004; Smith ve ark., 2010). Nikel kaplama banyolarının bileşiklerin çoğu sağlık bozucu olarak sınıflandırıldığından geleneksel yöntemlerle üretimine devam edilmesi tehdit altındaki başka bir metaldir. Yapılan çalışmalar

da sulu çözeltilerde kullanılan aynı sıcaklık ve konsantrasyon koşulları altında iyonik sıvılar ile benzer elektrokimyasal biriktirme hızlarına erişildiği bildirilmiştir (Cihangir, 2018). Bununla birlikte kaplama morfolojisinin iyonik bir sıvı kullanıldığında daha yüksek bir sertliğe ve daha küçük bir kristalit boyutuna sahip olduğu rapor edilmiştir (Abbott ve ark., 2009).

Elektronegatif metallerin elektrodepozisyonu: Su iyonik sıvılara kıyasla nispeten küçük bir elektrokimyasal potansiyel pencere genişliğine sahiptir. Elektrokimyasal potansiyel pencere genişliği bir çözeltinin eksi ve artı potansiyel üst limitlerini temsil eden bir terim olup bu değerler de sıvının moleküler yapısının bozulmadan kaldığını bildirir. Örneğin su içeren çözeltilerde -0.7 volt değerlerinden sonra yapıdaki hidronyum iyonları katod metalinde indirgemeye uğrayarak H₂ gazı çıkar ve çözeltinin yapısı ve dolayısı ile elektriksel ve termodinamik özellikleri negatif anlamda bozulmaya başlar. Bu durum özellikle alüminyumun elektrokimyasal kaplaması için en çok ilgi çeken araştırma konularından biri olup su içeren bileşiklerde indirgenmesi mümkün olmayan metaller listesindedir. Benzer şekilde havacılık endüstrisinde kadmiyum elektrodepozisyonunun yerini alacak şekilde korozyona dayanıklı kaplamalar için yeşil kimya çözücülerini banyolarda aranmaktadır çünkü kadmiyum sulu çözelti metal tuzları oldukça toksiktir. Bu alan Zein ve Endres (2007) ve Alemany ve ark. (2010) tarafından detaylı bir şekilde gözden geçirilmiştir. İyonik sıvıların, magnezyum (Cheek ve ark., 2008) ve sodyum (Howlett ve ark., 2006), (Wibowo ve ark., 2011) Ta ve Ru (Ispas ve ark., 2010; Borisenko ve ark., 2009; Raz ve ark., 2009) gibi reaktif metallerin kaplamasına olanak tanıyan +/- 5 V potansiyel pencerelere aralıklarına sahip olduğu gösterilmiştir. İyonik sıvılar ayrıca metallerin redoks potansiyellerinin önemli ölçüde değiştirilmesini sağlar ve bu neden ile yeni alaşımların elde edilmesine olanak tanımaktadır. Elde edilen alaşımlardan birkaç tanesi Al-Zn, (Pan ve ark., 2010) Ti-Al (Pradhan ve ark., 2009) Al-Mn (Chen ve ark., 2012) ve Al-Li (Hudak ve Huber, 2012) alaşımları olup nano taneciklenme sebebi ile korozyona oldukça dayanıklıdırlar.

Yarı iletkenlerin elektrodepozisyonu: Elektrodepozisyon ince film yarı iletkenleri, ucuz fotovoltaiik cihazlar için LED malzemeleri olarak fotonik cihazlarda ve p-n bağlantıları kullanılmaktadır. Elementlerin çoğu su varlığına duyarlı olduğundan sulu çözeltilerden bu alanda nispeten az çalışma yapılmıştır. Saf yarı iletken malzemelerin elektrokimyası, özellikle Endres ve diğerleri tarafından derinlemesine incelenmiştir Si, Ge, Ga ve In elementlerinin elektrokimyasal kaplaması raporlanmış olup (Borisenko ve ark., 2006; Zein ve ark., 2007; Gasparotto ve ark., 2009) bileşik yarı iletkenlerin kaplaması CdTe (Dale ve

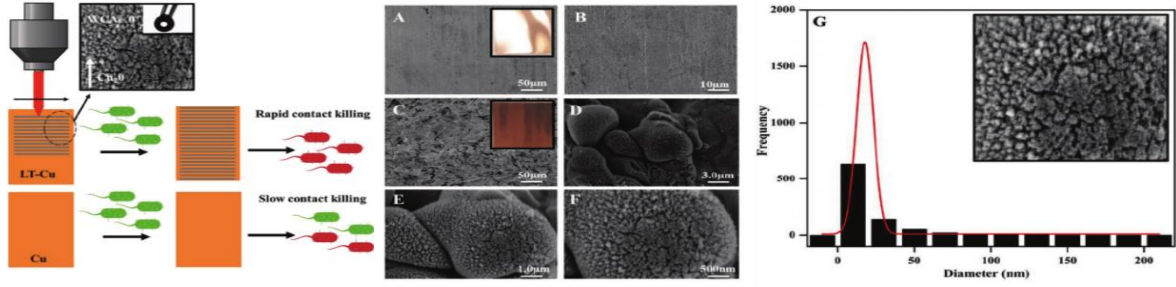
ark., 2007), CdS (Izgorodin ve ark., 2009), SixGe1-x (Al-Salman ve ark., 2008), Bi-Te ve Sb-Te dahil çalışılmıştır (Golgovici ve ark., 2009). Bazıları AlInSb (Tsuda ve Hussey 2008) ve Cu₂ZnSnS₄ (Chan ve ark., 2010) dahil olmak üzere üç ve dört bileşenli yarı iletkenler de literatürde rapor edilmiştir.

Reaktif metallerin kaplanması: Elektronegatif metalleri altlık metal veya malzemeler üzerine elektrokimyasal kaplama ile elde edilmesine ek olarak iyonik sıvılar farklı metalleri elektronegatif metaller üzerine kaplamak için de kullanılmıştır. Bu durum özellikle alüminyum ve magnezyum gibi metallerin ve bunların alaşımlarının kaplanması için oldukça ilgi çekmiştir (Bakkar ve Neubert, 2007; Chang ve ark., 2007). Elektronegatif elementlerin sulu çözeltilerde elektrokimyasal kaplaması yukarıdaki paragraflarda açıklandığı gibi yan reaksiyonlar sebebi ile suyun elektrokimyasal indirgenmesinden hidrojen oluşumu ile sonuçlanır ve mevcut verimini azalır ancak daha da önemlisi kaplanması amaçlanmış metalin alt-tabakanın matrisinde hidrojen çıkışları dolayısı ile stres geriliminde kırılacak parçalanacak kaplamalar ortaya çıkarabilir. Bu durum malzemenin nihai gerilme mukavemetinin altındaki gerilimlerde ürünün mekanik arızasına yol açabilen hidrojen gevrekliği olarak bilinen bir durum olarak adlandırılmaktadır. Bir aprotik çözücü içinde elektrodpozisyonun gerçekleştirilmesi hidrojen gevrekleşmesi sorunun ortadan kaldırılabılır.

1.13. Yüzey Modifikasyonu ile Bakteri Direnci

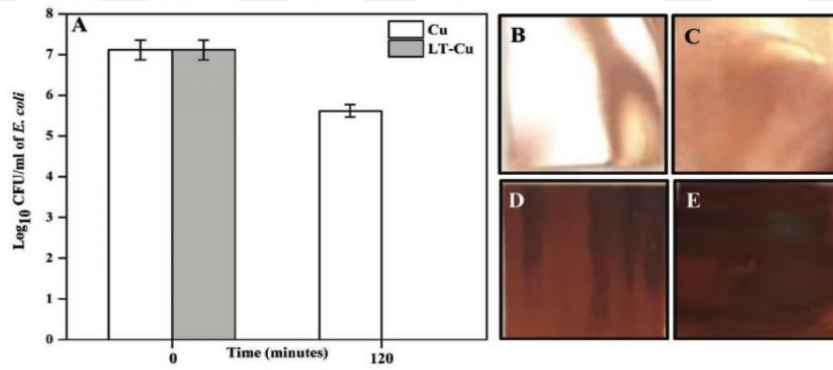
Yapılan son çalışmalarda 350'den fazla bakır alaşımı tescil edilmiş olup altı farklı bakteriye karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır (Meyer ve ark., 2015). Son yıllarda laboratuvar testlerinde ve hastane denemelerinde kullanılan metalik bakır yüzeyler çok çeşitli mikroplara karşı etkili bakterisidal özellikler göstermiştir (Noyce ve ark., 2006; Casey ve ark., 2010; Santo ve ark., 2011). Pek çok farklı çalışma, bakırın (Cu) antimikrobiyal mekanizmalarını ve bunun mikroplara verdiği ölümcül zararı ele almıştır (Weaver ve ark., 2010; Maruthamuthu ve ark., 2015). 2021 yılında Purdue üniversitesinde yürütülen ve ciddi ilgi gören bir çalışmada Cu metalinin antibakteriyel özelliğinin öncelikle bakır yüzeyi ile bakteri arasındaki doğrudan etkileşim yoluyla ortaya çıktığı ve bu durumun sonucunda "temas öldürme" olarak da bilinen bakteri zararının yırtılmasına neden olduğunu gösterilmiştir (Mathews ve ark., 2013). Antibakteriyel özelliğin bu mekanizması bakterilerin etkin bir şekilde yok edilmesi ve etkisiz hale getirilmesi için mikropların bakır yüzeyle

doğrudan temasının önemini vurgular. Purdue üniversitesinde yürütülen bu çalışmada bakır yüzey Şekil 1.5’de gösterildiği gibi laser ile dokuma (LT) ile nano boyutlarda modifiye edilmiştir (Selvamani ve ark., 2020).



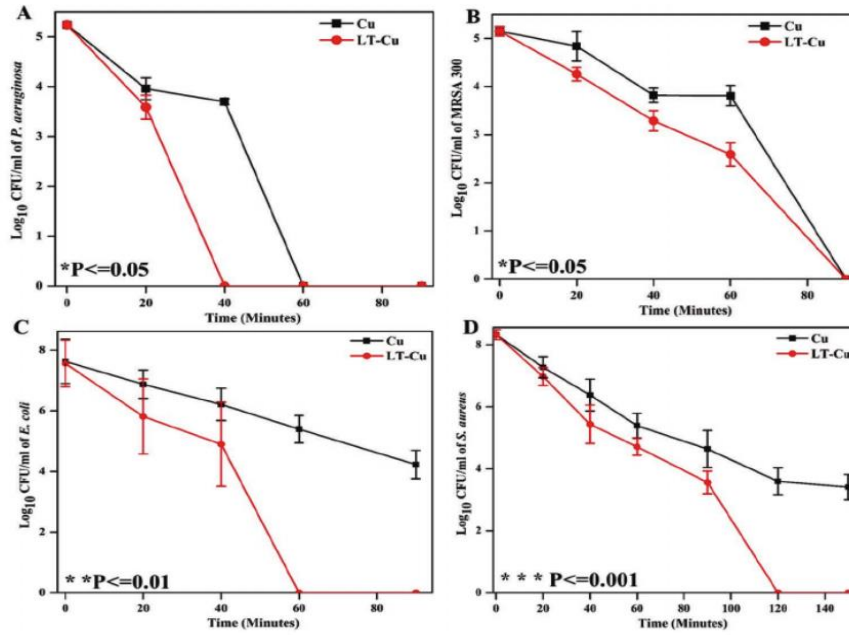
Şekil 1.5. Lazer dokuma ile CU ve LT-CU daki canlı ve ölü bakterilere bakılmıştır. SEM’ de görüntüleri incelenmiştir (Selvamani ve ark., 2020)

Lazer dokuma ile elde edilen yüzey ve normal bakır yüzey *E.coli* için temas öldürme yeteneği açısından incelenmiş ve Şekil 1.6 de gösterildiği gibi lazer dokuma ile elde modifiye edilen yüzey de 120 dk gibi kısa bir sürede bile ciddi azalma olmuştur.



Şekil 1.6. Cu ve LT-Cu' nun *E. coli*'ye karşı temas öldürme etkinliği. A) 0 ve 120 dakikalık bakteri maruziyetinde Cu ve LT-Cu'nun temas öldürme potansiyelini gösteren çubuk grafikler. Cu' ya maruz kalan 7,11 log₁₀ CFU mL⁻¹ *E. coli*, oda sıcaklığında 120 dakikalık inkübasyonun ardından 1,50 log₁₀ CFU mL⁻¹ azalma gösterdi. LT-Cu'ya maruz bırakılan 7.11 log₁₀ CFU mL⁻¹ *E. coli* bakteri yükünde tam azalma gösterir. Sırasıyla *E. coli* maruziyetinden önce ve sonra B,C) Cu ve D,E)LT-Cu görüntüleri

Şekil 1.7’de gösterildiği gibi Cu ve LT-Cu'nun antimikrobiyal özelliğini araştırılmıştır.



Şekil 1.7. Cu ve LT-Cu ile bakteri öldürmenin zaman profili. A) *P. aeruginosa* ATCC 1827, B) MRSA USA300, C) *E. coli* ATCC 25 922 ve D) *S. aureus* ATCC 25 923. İlgili grafiklerde yer alan LT-Cu (*P-değeri) ile önemli azalma

Gözlemlerde Cu ve LT-Cu'nun antibakteriyel davranışında önemli bir fark olduğu rapor edilmiştir. Elde edilen farkın sebebi lazer dokulama işlemi sırasında uyarlanmış hidrofilik hiyerarşik mezogözenekli yapılar ve bakır oksitler (Cu₂O) tarafından sağlandığı bulunmuştur. Çalışmanın özeti artan bakteriyel metal teması ve bakır iyonları bakterilerin daha hızlı yok edilmesini olarak sunulabilir. LT-Cu'nun temasla öldürme etkinliği klinik olarak ilgili antibiyotiğe dirençli bakteriler (MRSA USA300) dahil olmak üzere dört farklı bakteri suşuna karşı kanıtlanmıştır. Geliştirilen LT-Cu bakterileri seçici olarak öldürmüştür ve memeli hücrelerine (meme stromal fibroblastı ve T4-2 hücreleri) karşı hiçbir sitotoksosite gözlemlenmemiştir. Bu çalışma üstün bakterisit özelliği ile endüstriyel olarak basit lazer işleme ile LT-Cu işlemi yapan ilk çalışmadır. LT-Cu hastane ve biyomedikal ortamlarda, hastane enfeksiyonlarını önlemek ve azaltmak için tırabzanlar, kapı kolları vb. gibi dokunmatik yüzey için kullanılabileceği rapor edilmiştir.

1.14. Çalışmanın Amacı

Litearatür araştırması boyunca belirtildiği gibi Ag, Cu, Co, Ni, Ta, Hg, Mo, Zr, Sn, Ti gibi metal elementlerinin hücre yaşayabilirliği ve antibakteriyel aktivite performansı

üzerine ciddi araştırmalar yürütölmüştür. Bu elementlerden başta Cu olmak üzere Ag elementinin de belirli bir miktarının katıldığı alaşımlarda hem antibakteriyel aktivite hem de hücre sağkalımlık çalışmalarında olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle genellikle Cu baskın olmak üzere Cu ve Ag elementlerinin her ikisini de içeren paslanmaz çeliklerin sunduğu antibakteriyel koruma amaçlı üretilen ticari alaşımlar (örneğin 1908 yılından itibaren araştırma ve üretim yapan literatür araştırmasında değinilen Nisshin Steel Co., Ltd.) ön plana çıkmıştır. Yine yapılan çalışmalarda ortaya çıkan en önemli problem bu iki elementinde oldukça yumuşak yapısı dolayısı ile karıştırıldığı alaşımda belirli bir ağırlık yüzde oranı (genellikle ortalama %3) geçtiği zaman çeliğin işlenebilirlik ve amaca uygun kullanılabilirliğini (mukavemet sertlik vb. düşüşü ortaya çıkıyor) ciddi derecede etkilemesidir. Bu durumu aşmanın en makul yollarından biri elektrokimyasal kaplama işlemidir. Bu araştırmanın amacı tartışma ve bulgular kısmının girişinde daha detaylı bir şekilde değinileceği üzere yeşil kimya çözücü sıvılar olarak literatürde yer bulmuş derin ötektik sıvılar içinde elektrokimyasal kaplama ile antibakteriyel Cu-Ag alaşımı elde ederek bu alaşımların detaylı hazırlama prosedürleri ile SEM-EDS analizlerini içeren ve antibakteriyel testlerini kapsayan geniş bir çalışma ortaya sunmaktır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar ve saf metaller aşağıdaki tabloda listelenmiştir (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar ve saf metaller

Kimyasallar	Kısaltmalar	g mol ⁻¹	Saflık
Etilen glikol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	62.07	>99%
Kolin klorür	HOC ₂ H ₄ N(CH ₃) ⁺ Cl ⁻	139.63	>98%
Bakır(2)klorür(2)hidrat	CuCl ₂ .2H ₂ O	170.48	>99%
Üre	CO(NH ₂) ₂	60.06	>99%
Lantan Nitrat	La(NO ₃) ₃	433.02	>99%

2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Çözeltilerde kullanılan derin ötektik çözücüler, metal tuzları olan/olmayan hidrojen bağı donörlerinin karışımı CuCl₂.2H₂O çözeltisidir. Çoğu deney için H-bağ donörü olarak etilen glikol kullanılmış olup hazırlanan derin ötektik çözeltiler, iki bileşenin karışımının homojen bir sıvı oluşana kadar 60°C 'de sürekli karıştırılarak hazırlanması sağlandı. Bu çalışmada çoğunlukla Etilen 400 kullanılmıştır. Bir molar kolin klorür ve dört molar etilen glikol bileşiğinin 60 °C'de berrak bir görünüm elde edilinceye kadar karıştırılıp hazırlandı (Cihangir, 2018).

2.3. Elektro Kaplama Hücrelerinin Hazırlanması

Elektrodun kaplanması için deneyler sırasında özgün hücre tasarımları kullanıldı. Hücreler SolidWorks, Autodesk yazılımı kullanılarak tasarlandı. Dosyalar, STL dosya formatında bir 3D yazıcıya aktarıldı ve hücreler ABS (akrilonitril bütadien stiren) kullanılarak basıldı.

2.4. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler iVt teknikleridir ve zamana veya birbirine göre potansiyeli ölçerek akımı kontrol etmeye dayanır. Bu çalışmada döngüsel voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinin analizi için Gamry 1010e potansiyostat kullanıldı. Deneylerde çalışma elektrotları olarak 1 mm çapında platin elektrodu kullanıldı. Referans elektrot, gümüş bir telin frit uçlu bir cam tüpe daldırılmasıyla yapıldı ve elektrot, 1ChCl:2EG'de hazırlanmış 0.1 M Ag/AgCl çözeltisi ile dolduruldu. Karşı elektrot, 4 cm²'lik bir alana sahip bir platin yapıdır. Her deneye başlamadan önce çalışma elektrodu parlak yüzey elde edene kadar 0,05-0,3 µm alümina tozu ile mekanik olarak temizlendi (Cihangir, 2018).

2.4.1. İyonik sıvılarda referans elektrot

Bir reaksiyon için genelleştirilmiş bir elektrot işlemi göz önüne alındığında bu işlem $A \pm ne \rightarrow B$ şeklindedir burada B, A'nın elektrolitik dönüşümünün bir sonucu olarak uygun bir çalışma elektrotu yüzeyinde oluşur. Reaksiyonun hızı, ilgilenilen elektroda (genellikle "çalışma elektrodu" olarak anılır) uygulanan elektrik potansiyelinin büyüklüğü tarafından kontrol edilen akımla ilgilidir. Akım, aktarılan elektron sayısı, elektrot alanı ve malzeme türü ile doğru orantılıdır (Silvester ve ark. 2017).

$$I = nFAJ \quad (2.4.1a)$$

F, Faraday sabitidir (96485 C mol⁻¹), A elektrot alanıdır ve J ise A türünün elektrota olan akısıdır ve birimi mol.cm⁻².s⁻¹ 'dir. Uygulanan potansiyel sabit bir potansiyele sahip olan yani içinden ihmal edilebilir akımın geçtiği bir sistemi referans almalıdır ve bu elektrota referans elektrot denir (Richard ve Giles, 1996). Elektrot ile elektrolitik çözelti ($\phi_M - \phi_S$) arasındaki potansiyelin sabit kalması gerekir ve Ox +e ↔ Red reaksiyonu için potansiyel fark, Denklem 2.4.1b'de (Nernst, 1888) Nernst denklemi ile verilmiştir.

$$(\phi_M - \phi_S)_{ref} = a \text{ constant} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (2.4.1b)$$

Burada R evrensel gaz sabitidir, T Kelvin cinsinden sıcaklıktır ve a_{red} ve a_{ox} sırasıyla indirgenmiş ve oksitlenmiş türlerin aktiviteleridir. Tüm standart potansiyellerin belirlendiği referans elektrot isteğe bağlı olarak 0,00 V'luk bir referans potansiyeline sahip olan H^+/H_2 redoks çiftine dayanır. 1 mol.kg⁻¹ kuvvetli asit çözeltisine daldırılmış platin bir elektrot kullanılır ve bunun içinden 1 bar basınçta hidrojen gazı köpürtülür. Bu redoks elektrotunun kurulumu zordur ve bu nedenle gümüş/gümüş klorür ve cıva/cıva klorür redoks çiftleri de kullanılabilir (Silvester ve ark., 2017).

$$e^- + H^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2, (\phi_M - \phi_S)_{ref} = A - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}} \quad (2.4.1c)$$

$$e^- + \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg + Cl^-, (\phi_M - \phi_S)_{ref} = A^I - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (2.4.1d)$$

$$e^- + AgCl \rightleftharpoons Ag + Cl^-, (\phi_M - \phi_S)_{ref} = A^{II} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (2.4.1e)$$

Pratikte devreyi tamamlamak için referans elektrottan akım geçişini ortadan kaldırmak için (sadece ihmal edilebilir miktarda akım geçecektir) potansiyostata sayaç veya yardımcı olarak bilinen üçüncü bir elektrot bağlanır (Silvester ve ark. 2017).

Referans elektrot, geleneksel solvent ortamında üç sınıfa ayrılır: Birinci tür elektrotlar, çözeltideki katyonik elektrotlar veya anyonik elektrotlar için atomlar veya moleküller arasındaki $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ veya $1/2 Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Cl^-$ gibi potansiyel belirleyici bir dengeye dayanır (Kotyta ve ark. 1993). İkinci tür elektrotlar, bir metalin az çözünür tuz tabakasıyla kaplandığı ve bu metal tuzunun anyonunu içeren çözeltiye daldırıldığı üç fazdan oluşur. $Ag/AgCl/Cl^-$ ve $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ elektrotları örnektir. Üçüncü tür elektrotlar, platin veya altın gibi inert, reaktif olmayan bir metalin elektrolitin redoks çiftine katkıda bulunan her iki türü içeren bir çözeltiye daldırıldığı redoks elektrotları olarak bilinir. Örneğin suda benzokinon, $BQ + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Q$, burada BQ benzokinon ve H_2Q hidrokinondur veya asetonitrilde $Cp_2Fe^+ + e^- \rightleftharpoons Cp_2Fe$, burada Cp_2Fe ferrosen ve Cp_2Fe^+ ferrosenyum katyondur (Silvester ve ark., 2017).

Butler'ın önerisine göre (Butler, 1970), tatmin edici bir referans elektrotu aşağıda verilen özelliklerden birini izlemelidir.

- RE, zamanla kararlı bir potansiyele sahip olmalıdır.
- RE polarizasyondan sonra aynı potansiyele dönmelidir.
- RE, elektrolitteki bazı türlere göre Nernst denklemine uymalıdır.

- RE'nin katı fazı, ikinci tür referans elektrot kullanılması durumunda kayda değer ölçüde çözünür olmamalıdır.

Zamanla kararlı bir potansiyelin korunması önemlidir çünkü bir polarizasyondan sonra kararlı potansiyeli sürdürmek ve çözünmeyen bir katı faza sahip olmak da kritik bir koşuldur. Bu nedenle tatmin edici bir referans elektrotun yalnızca zamanla kararlı bir potansiyele sahip olması değil aynı zamanda potansiyel belirleyici dengeyi oluşturmak için hızlı elektrot kinetiğine sahip olması gerekir. Metal-çözelti ara yüzleri için değişim akımı yoğunlukları 10^{-2} ila 10^{-18} A cm⁻² aralığını kapsarken, referans elektrot aralığı normalde çok daha sınırlıdır (Silvester ve ark., 2017).

2.4.1.1. Yalancı Referans Elektrot

Butler, “Biri çok kritik değilse, birçok metal elektrot, çeşitli elektrolit çözeltilerinde nispeten kararlı potansiyeller gösterir” şeklinde ifade etmektedir (Butler, 1970). Buna göre, birçok voltametrik çalışmada yaygın olarak "yarı referans elektrotları" olarak da bilinen "sözde referans" elektrotu kullanılmıştır. Temel olarak çözeltiliye daldırılan ve voltametrik deney boyunca sabit bir potansiyel sürdürmesi beklenen ve genellikle gümüş veya platin olan bir metal teldir. Bu beklenti Bard ve Faulkner'ın işaret ettiği gibi deneyler periyodu sırasında kütle çözeltisinin bileşimi sabitse gerçekçi olabilir (Bard ve Faulkner, 2001). Sahte referans elektrot kullanıldığında elektrokimyasal olarak tersinir bir çiftin formal potansiyeli ölçülerek gerçek potansiyeli kalibre edilmelidir (Bard ve Faulkner, 2001). IUPAC tarafından önerilen çiftlerden biri ferrosen/ferrosenyum, Cp₂Fe/Cp₂Fe⁺ (Gritzner ve Kuta, 1982) kullanımıdır. Deneysel uygulamada sözde referans elektrot metal teline karşı seçilen çift voltamogram aynı ortam içinde ilgilenilen türlere göre kaydedilir.

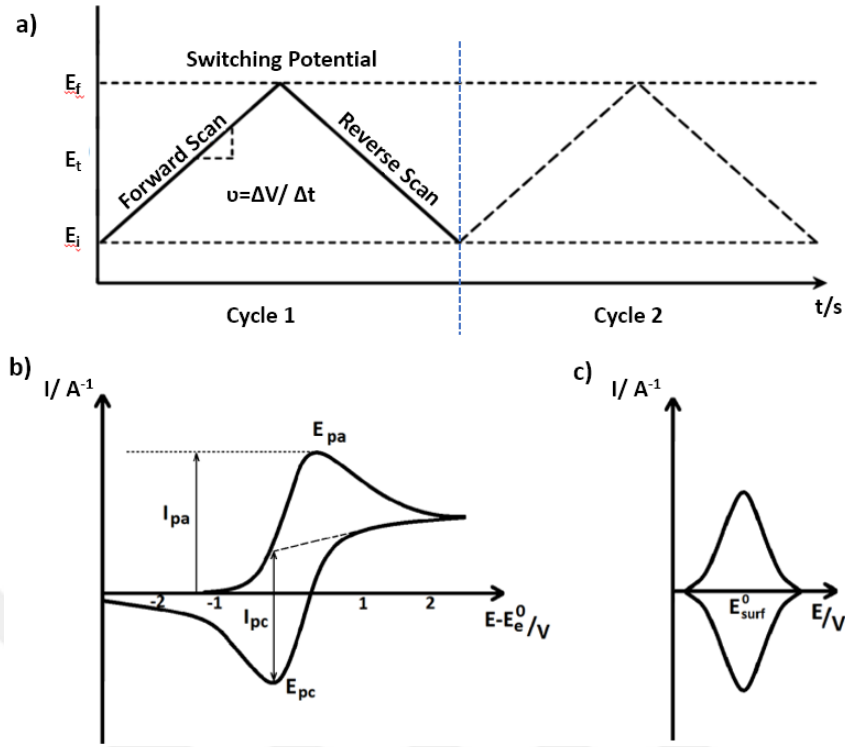
2.4.1.2. Referans elektrot seçimi

Bu tez boyunca 1 CHCL'de AG / AGCL (0.01M): 2EG referans elektrotu kullanılmıştır. Bu çözeltinin istikrarlı bir potansiyel verdiği bulundu. Bu referans elektrotuyla ilgili tek sorun, cam frit'in yüksek bir direncinin olduğu ve büyük akımlar kullanıldığında eser üretebileceğidir. Bu deneyde bir AG tel pseudo referansı kullanıldı. Bunun yaklaşık 130 mV daha pozitif Ag/AgCl referans potansiyeline sahip olduğu bulundu. Hartley, Ag/Ag⁺ çiftinin 10^{-6} ila 0.1 mol kg⁻¹ (Hartley, 2013) konsantrasyon aralığında 1

ChCl:2EG'de Nernstian bir şekilde davrandığını gösterdi. Gümüşün aktivitesindeki değişikliğinin ortam sıcaklığında yaklaşık 60 mV'luk redoks potansiyelindeki bir kaymaya karşılık geldiği göz önüne alındığında, uygun görülen değer 10^{-4} ila 10^{-5} mol kg⁻¹ arasında etkili bir konsantrasyona karşılık gelir.

2.4.2. Dönüşümlü voltametre tekniği

Döngüsel voltametri, en yaygın olarak uygulanan elektrokimyasal ölçüm tekniklerinden biridir. Standart bir elektrokimyasal hücre üç elektrot gerektirir; elektrolit çözeltisine yerleştirilmiş bir çalışma elektrotu (WE), karşı elektrot (CE) ve referans elektrotudur (RE). Standart bir CV ölçümünde potansiyel başlangıç potansiyelinden üst sınıra, ardından alt sınıra ve genel olarak başlangıç potansiyeline döndürülür. Bu genellikle sabit bir tarama hızında (v / Vs-1) gerçekleştirilir. Şekil 2.1(a)'da şematik olarak gösterilmiştir. Potansiyeli, referans elektrota (RE) göre çalışma elektrotuna (WE)'ye uygulamak için bir potansiyostat kullanılır. Potansiyel, WE ve RE arasında sabit bir tarama hızında süpürülürken, WE ve CE arasındaki akım ölçülür. Akım, potansiyel $I(E)$ 'nin bir fonksiyonu olarak sunulur. Bu sözde döngüsel voltamogram, reaksiyonun mekanizması, reaksiyon hızı ve adsorpsiyon süreci hakkında bilgi sağlayabilir (Bard ve Faulkner, 2001; Pletcher, 2019). Döngüsel voltametri, iyonların göçünü bastırmak ve difüzyonun kütle taşınımının ana mekanizması olmasını sağlamak için yüksek iyonik kuvvetli bir çözelti içinde gerçekleştirilir. Ayrıca deneyler, difüzyonun kütle taşınımına hâkim olmasını sağlamak için genellikle düşük bir elektroaktif tür konsantrasyonunda gerçekleştirilir.



Şekil 2.1. Döngüsel voltamogram için potansiyel-zaman profili b) difüzyon kontrolü altında olan tersinir bir işlemin CV'si, c) Difüzyonsuz bir sistemde hareketsizleştirilmiş redoks çiftinin CV'si

Şekil (2,1a) kütle aktarımının kontrol edildiği bir çözünür türün tersine çevrilebilir elektron transfer süreci için beklenen CV yanıtlarını göstermektedir (Şekil 2.1b). Ayrıca, elektroaktif türler elektrot yüzeyiyle sınırlandırıldığında bir elektron transfer işlemi için beklenen yanıtı gösterir (Şekil 2.1c). İleri tarama, tarama yönü tersine çevrildiğinde önceden programlanmış potansiyel değere kadar devam eder. Döngüler deneyin doğasına bağlı olarak kısmi, tam veya tekrarlı olabilir. Tersinir bir işlemin döngüsel voltamogramı Şekil 2.1,b'de gösterilmektedir, E_i , elektrotun ilk potansiyel değeridir ve E_i , E^0 'a yaklaşıncaya kadar Faradik olmayan akımların aktığı E^0 'dan daha düşüktür. E_i , E^0 'a yakın olduğunda reaktifin oksidasyonu elektrotta başlar ve indirgenmiş türlerin konsantrasyonu elektrotta yakın sıfıra yaklaşıncaya kadar akım katlanarak artar. Bunu takiben indirgenmiş türlerin elektrokimyasal tüketimi kütle transferi ile sınırlanır ve difüzyon voltametrik yanıtı yönetir. Ters potansiyel süpürme sırasında da benzer bir süreç meydana gelir.

Elektrot yüzeyindeki elektron transfer hızı yığın çözelti ile elektrot yüzeyi arasındaki türlerin kütle transfer hızı, homojen/heterojen kimyasal reaksiyonlar ve diğer yüzey

prosesleri gibi elektrot reaksiyon hızını ve akımını etkileyen birkaç faktör vardır bunlar elektrodpozisyon, adsorpsiyon/desorpsiyondur.

Döngüsel voltamogram yanıtları redoks işlemlerinin tersine çevrilebilirliğine bağlı olarak farklı olabilir. Tersinir elektron transfer sisteminde Şekil 2.1(b)'de verilen voltamogram aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

Pik akımlar arasındaki potansiyel fark, Denklem 2.4.2a'da verildiği gibi olmalıdır.

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n}(\text{mV}) \quad (2.4.2a)$$

Pik akımların oranı Denklem 2.4.2b'da verildiği gibi 1'e eşit olmalıdır.

$$\left(\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \right) \quad (2.4.2b)$$

Tepe akımları, Denklem 2.4.2c'deki tarama hızının karekökü ile orantılı olmalıdır.

$$I_p \propto \sqrt{v} \quad (2.4.2c)$$

Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon tamamen tersine çevrilebilirse elektron transferi kütle taşıma hızından daha hızlı olur. Dolayısıyla sistemin genel kontrol mekanizması difüzyondur.

Denklem 2.4.2d'de verilen Nernst denklemi türlerin sıcaklık ve konsantrasyonunu hesaba katarak formal potansiyel ile hücre potansiyeli arasındaki ilişkiyi açıklar.

$$\Delta E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (2.4.2d)$$

Elektron aktarım hızı, kütle aktarım hızından daha yavaşsa sistem tersinmez hale gelir ve döngüsel voltamogramın şekli değişir. Bu tür bir sistemde tüketilen akım daha büyük bir itici güç gerektirir yani karıştırılmamış bir sistemdeki itici güç için daha büyük bir potansiyel, potansiyel gradyandır. Sonuç olarak artan tarama hızı ile histerezis (pik ayırma değerlerinde artışlar) gözlemlenebilir.

Metal elektrokaplama durumunda metal kaplamanın teorik kütlesini (m) hesaplamak için Faraday Yasasını kullanmak mümkündür. Daha sonra malzemenin yoğunluğu bilinerek dolgunun kalınlığı, T Denklem 2.4.2e ile hesaplanabilir.

$$m = \frac{ItA}{nF} T = \frac{m}{rhoS} \quad (2.4.2e)$$

Dakikada mikron cinsinden elektrokimyasal birikim hızı, Denklem 2.4.2f’de verildiği gibi akım kaplanmış metalin atom kütlesi, kaplanmış elektrotun yüzey alanı ve kaplanmış metalin santimetre küp başına gram cinsinden yoğunluğu kullanılarak hesaplanabilir.

$$r = \frac{IA600000}{nFrhoS} \quad (2.4.2f)$$

Denklem 2.4.2e’de ve Denklem 2.4.2f’de, m = kaplanmış metal kütlesi, I = akım, t = zaman, A = metalin molar kütlesi, n = çözülmüş metalin değeri, F = Faraday sabiti, T = kalınlık, rho = yoğunluk, S = yüzey alanı ve r = kaplama oranı.

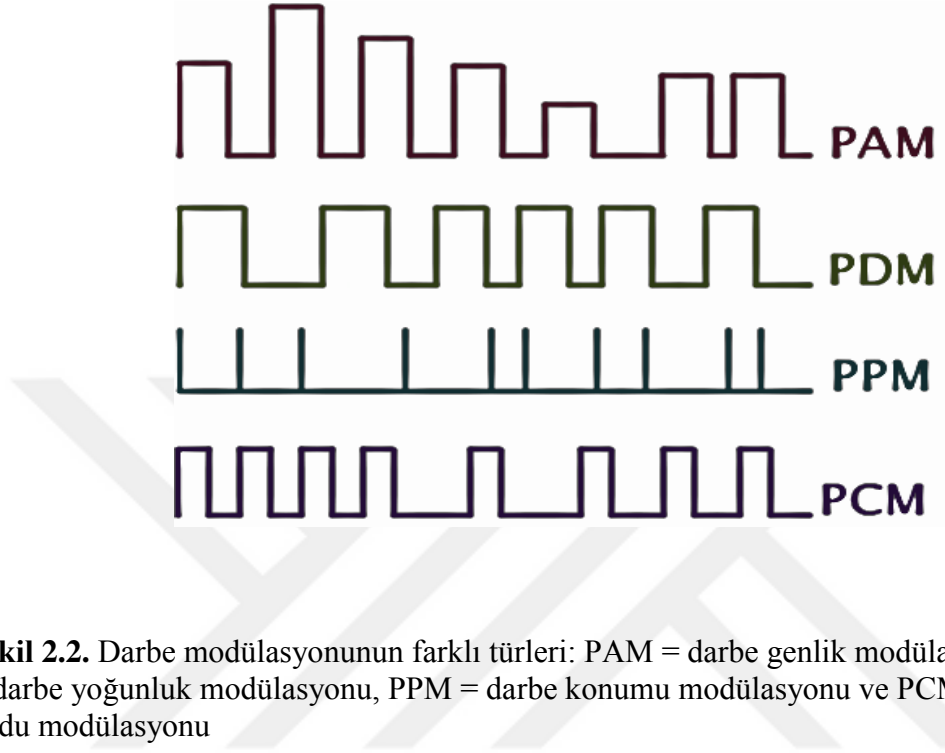
2.4.3. Pals Akım Uygulaması

Elektrodepozisyonda çekirdeklenme ve büyümenin kontrolü tortunun morfolojisini kontrol etmek için önemlidir. Elektrot potansiyelinin darbelenmesi, elektrot yüzeyindeki tanelerin yoğunluğunu kontrol etmek için kullanılabilir. Böylece DC güç kaynaklarına göre çok daha ince yüzeyler elde etmek mümkündür (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008).

Şekil 2.2’te gösterildiği gibi bu kaplama üniteleriyle erişilebilen farklı tipte darbe modülasyonları vardır. Her modülasyon belirli bir süre için ayrı ayrı veya her birinin karışık formları olarak uygulanabilir. Bununla birlikte türleri karıştırmak karmaşıklığı artırır ve bu nedenle sisteme karmaşık varyasyonlarla artan girişler nedeniyle her bir spesifik çalışma için olgunun anlaşılması son derece zorlaşır.

PED kullanmanın bir avantajı, T_{OFF} veya kısa devre sırasında substrat üzerindeki yüklü bir katmanı boşaltabilmek ve elektrodepozisyon sırasında akım yönünü ani değiştirmektir. Devam eden bir birikim tabakasını sürekli olarak şarj etmek, genellikle DC kaplama sistemlerinde türün optimum aktarım hızına ulaşmasını engeller bu nedenle muhtemelen düşük yoğunlukta tane oluşumu gözlemlenir (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008).

Hedef kaplama yüzeyinde bir difüzyon vardır ve metal iyonlarının göçü bu bölgenin katot üzerindeki akım yoğunluğu ile ilgilidir.



Şekil 2.2. Darbe modülasyonunun farklı türleri: PAM = darbe genlik modülasyonu, PDM = darbe yoğunluk modülasyonu, PPM = darbe konumu modülasyonu ve PCM = darbe kodu modülasyonu

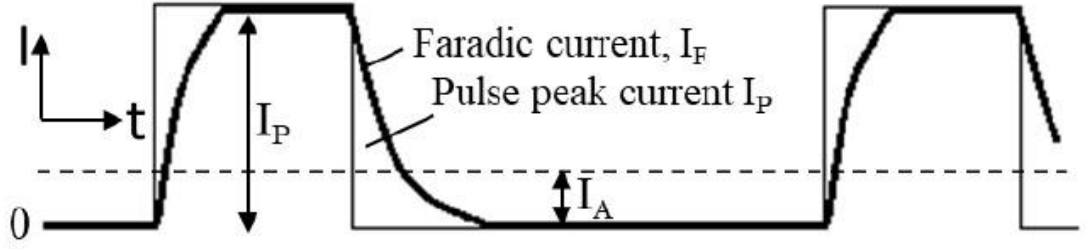
Bu yüzden normal DC kaplamada yerel olarak gözlemlenen yüksek akım yoğunluğu nedeniyle iyonların tükenmesi meydana gelir ve bu da tane oluşumunun eşit olmayan dağılımına neden olur. Öte yandan PED'i kullanarak bu yerel yüksek akım yoğunluğu bölgeleri, T_{OFF} sırasında rahat ve metal iyonlarla dolu olabilir. T_{on} geri döndüğünde kullanılabilir iyonlar tüm kaplama alanına yüzeye doğru bir şekilde ayrılacaktır. Böyle yaparak DC kaplamanın birçok uygulamasında normalde gerekli olduğu gibi katkı maddelerinin karıştırılmadan eşit dağılım, iyi son yüzey ve gerekli gözeneklilik elde edilebilir (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008).

Darbe Ters Akımı (PRC) başka bir nabız elektrodeposudur. PRC, milisaniyelik zaman ölçeğinde akımın farklı işaretlerini oluşturabilir ve böylece akım yönündeki değişiklik, polarizasyon değişikliği ile meydana gelir. Bu sistemin yakınlarına (PED) avantajı, kaplama yüzeydeki çıkıntıların kısa süre içinde polarizasyon değişikliği ile çözülmesidir. Elbette zaman ölçeği çözümlerin fiziksel özelliklerine bağlı olacaktır. Örneğin viskoz ortamlar için daha uzun zaman gerektirir. Kaplamalı metal üzerinde çözünme süresi çok uzun tutulursa ters akım periyodunda kayıp parçanın yeniden doldurulması için gereken

ekstra süre nedeniyle süreç daha düşük verimlilikle yavaşlar. İyonik sıvı bazlı elektrokimyasal biriktirme için mevcut biriktirme modeli yoktur ve darbeli sistemlerin tanıtılması tüm sisteme DC'den tamamen farklı şeyler yapan farklı varyasyonlar getirmesi nedeniyle bir modeli standartlaştırmayı çok daha zorlaştırır örneğin uzun T_{OFF} süresi katodik bir biriktirme için katot üzerindeki yüklü tabakanın kaybolmasına neden olabilir veya ters akım katodik bir biriktirmede anot üzerinde yeni bir tabaka oluşumuna neden olabilir (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008). Bilindiği gibi çevrimsel voltametri veya başka herhangi bir elektrokimyasal uygulamada ortaya çıkan E potansiyeli, Nernst denkleminden gelen metal iyonlarının plaka üzerinde biriken metale (M^{z+}/M) dönüşümünün fonksiyonudur (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008). Bu difüzyon modeli yüklü katmanın gevşemesi ile birlikte metal iyonlarının mevcudiyeti nedeniyle PED'de değiştirilmiştir (Ispas ve Bunda, 2014), (Kohl, 2010). Genel olarak darbeli kaplama gerekli katkı maddesi miktarını %60'a kadar azaltabilir. Bu durum T_{OFF} periyodu sırasında metal iyonlarının yer değiştirmesi nedeniyle sınır akımında gözle görülür bir artış olasılığının nedeni olabilir (Roy ve ark. 2005).

2.4.3.1. Pals sistemlerinde elektriksel çift tabaka

Elektrot yüzeyindeki yük değişimini dengelemek için EDL (elektrikli çift katman) oluşur. Pals pik akımı, I_p , iki bileşenden oluşur; kapasitif akım, I_c ve Faradik akım, I_f . Kapasitif akım elektrot yüzeyindeki çift katman tabakasının yüklenmesinde sorumlu iken Faradik akım elektrok transfer hız ve miktarını kontrol eder. Akımın kontrol edildiği darbeli bir deneyde elektrot şarj olurken Faradaik akımda bir gecikme olacaktır (Ibl, 1980). Bu işlem 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde $CuSO_4$ 'ten bakır birikimi için incelenmiştir. Şekil 2.3, şarj, t_c ve deşarj, t_d periyotları tamamlandıktan sonra tepe akımının asimptotik olarak sıfıra düştüğünü göstermektedir. Akım darbesi kapatıldığında veya polaritede değiştirildiğinde kapasitif bozulma nedeniyle akım hemen sıfıra düşmez. Akımın tepe değerinin %99'una düşmesi için geçen süre, t_c noktası için tanımlayıcı nokta olarak ayarlanabilir. Şarj ve deşarj süresi değeri iletkenlik ve viskozite gibi ortam özelliklerine bağlıdır.



Şekil 2.3. Orta etki için elektriksel çift katmanın kapasitansının etkisi (Ibl, 1980)

Derin ötektik çözücülerle yapılan deneylerde artan viskozite nedeniyle standart darbe koşullarının sulu çözeltilerdekinden farklı olduğu yani şarj ve deşarj sürelerinin suya göre daha yüksek olduğu bulunmuştur (Ibl, 1980; Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008).

2.4.3.2. Pals sistemlerinde kütle transferi

Metal biriktirme hızında önemli bir sınırlayıcı faktör kütle taşınımıdır. Kütle taşınımı ayrıca tortu morfolojisini de etkileyebilir. Bir darbe deneyinde darbe sınırlama akımı ve I_L , elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine kütle aktarımını etkileyecektir. I_L değeri, çözelti direncine, sıvı viskozitesine, çift katmanlı kapasitansa ve uygulanan akım ON süresine ve T_{ON} 'a bağlıdır. T_{ON} değeri, sınırlama akımının altında akım sağlamak için yeterince kısa olmalı fakat aynı zamanda çift tabakayı tamamen şarj etmek ve elektroaktif türlerin çalışma elektrotuna difüzyonunu başlatmak için yeterince uzun olmalıdır. Bakır birikimi için darbe ve DC kaplamadaki sınırlayıcı akım yoğunluklarını analiz etmek için tamamlanmış bir çalışmada sabit durum, DC ve geçici, darbe, kütle transfer sınırlamalarını temsil eden iki boyutsuz sayı N_m ve N_p cinsinden parametreler tanımlanmıştır (Chène ve Landolt, 1989). $N_p = i_A/i_G$ ve $N_m = i_p/i_{PL}$, burada i_A ve i_p , DC ve darbe sistemleri için ortalama ve tepe akımlarıdır, i_{PL} ve i_m , sırasıyla darbe ve DC sistemleri için sınırlayıcı akım yoğunluklarıdır (Roy ve Landolt, 1997). Darbe akımının darbe değeri, I_{PL} , DC sınırlayıcı akım yoğunluğunu, I_G 'yi çok aşabilir (Cheh, 1971). Kompakt dendritik olmayan tortular elde etmek için koşullar $I_A/I_G < 1$ ve $I_p/I_L < 1$ olmalıdır (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008).

DC kaplamada, uygulanan akım yoğunluğu sınırlayıcı akım yoğunluğuna (I_G) yakınsa tortu toz olabilir. Bu nedenle uygulanan akım yoğunluğunun I_G 'nin %10-20'sinde

tutulması önerilir. Bununla birlikte PED’de uygulanan akım yoğunlukları, sınırlayıcı akım yoğunluğuna yakın olabilir ve yine de titreşimli difüzyon tabakasını çok küçük tutarak düzgün tortularla sonuçlanabilir. PRC’de katodik darbeler arasında kısa anodik darbeler uygulanarak dendritlerin yeniden çözünmesi gözlemlenir (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008).

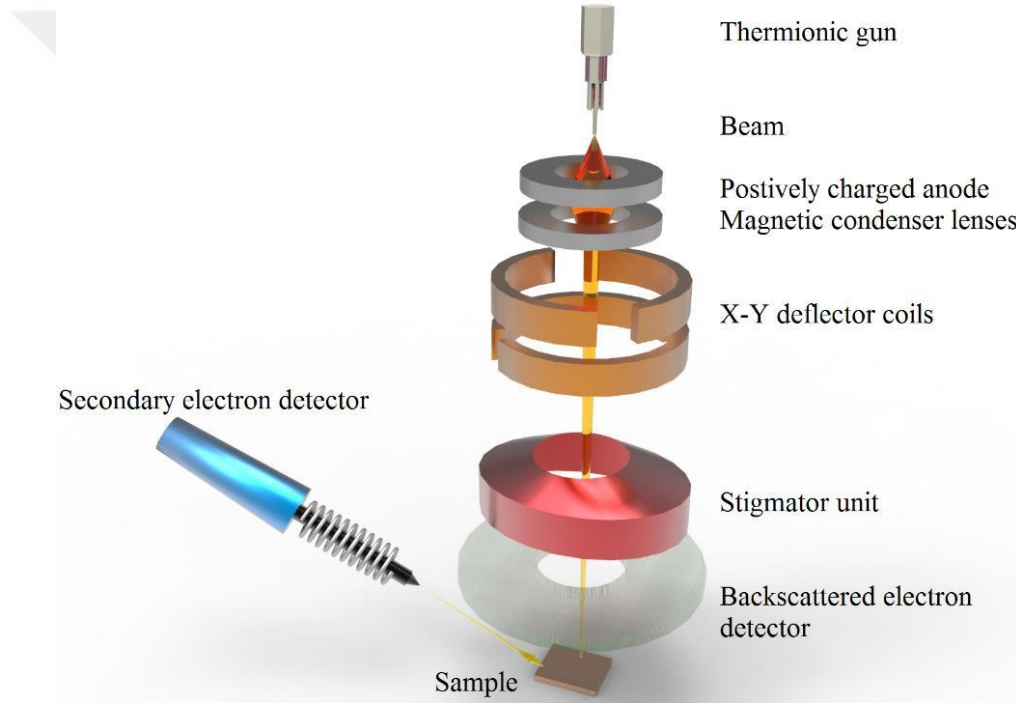
2.4.4. Yüzey görüntüleme teknikleri

Kaplanmış metallerin bu tekniklerle farklı substratlar üzerindeki topografik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi, biriktirme mekanizmaları ve yerel yapı değişiklikleri hakkında veri elde etmek için incelenebilir. En yaygın uygulanan yüzey görüntüleme teknikleri: taramalı elektron mikroskobu ve 3D optik profil oluşturucu bu bölümde açıklanacaktır.

2.4.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yüzey morfolojisini görüntülemek için Phillips XL30 ESEM cihazı kullanıldı. Ölçümler yaklaşık 120 μ A ortalama ışın akımını destekleyen 15 keV ile 20 keV arasındaki hızlanma voltajı ile yapıldı. SEM yüzey görüntüleme için elektronları kullanır ve tüm ölçümler bir vakumda gerçekleştirilir. Görselleştirme için elektron ışını kullanmanın avantajı yüzeylerin görünür ışık kullanılarak daha yüksek çözünürlükte görüntülenmesidir. SEM yüzey görüntüleme için elektronları kullanır ve tüm ölçümler bir vakumda gerçekleştirilir. Şekil 2.4, SEM kurulumunun şematik bir temsilini göstermektedir. Elektronlar pozitif yüklü bir anot aracılığıyla termiyonik tabanca adı verilen bir elektron tabancasından üretilir. Pozitif yüklü anot, elektronların yönünü ayarlamak için elektronları bir dizi yoğunlaştırıcı mercek (halka şeklindeki elektromıknatıslar) boyunca iter ve onları numune üzerinde yoğunlaştırır. Düzgün olmayan manyetik alan ve astigmatizmanın artması nedeniyle Stigmator kurulur (Hillier ve Ramberg, 1947; Lencová, 2009). Stigmator küresel bir koordinat sisteminde elektron demetine zayıf bir elektrik veya manyetik dört kutuplu alan uygulayarak demetin astigmatizmini azaltmak için çalışır. İki dedektör vardır: biri pozitif yüklüdür ve ikincil elektronlardan ve geri saçılan elektronlardan sinyal almaktan sorumludur ve diğeri bir X-ışını dedektörü olarak çalışır. Enerjiyi emen atomlardan detektöre salınan ikincil elektronlar atomun K, L veya M kabuğundan kendi elektronlarını serbest bırakır.

Ancak geri saçılan elektronlar yüzeyden yansıyan elektronlardır, bunlar termiyon tabancasının yaydığı elektronların çarpmasıyla açığa çıkan elektronlar değildir. Bazı yüzey bileşenleri için saçılan elektron sensörüne yetersiz sinyal salınımı olması durumunda daha yüksek çözünürlükler elde etmek için geri saçılım sensörü faydalı olabilir. X-ray dedektörü, yüzeyde bulunan elementlerin kantitatif analizi için verileri destekler ve buna EDX analizi denir. İkincil ve geri saçılan elektronlar numunelerin görüntülerini elde etmek için en yaygın kullanılan elektronlardır. SEM kullanarak numunelerin morfolojisini, kimyasal bileşimlerini ve kristal yapısını elde etmek mümkündür.



Şekil 2.4. SEM'in şematik gösterimi

2.4.4.2. Optik mikroskop

Yüzeyin 3 boyutlu renkli bir görüntüsünü oluşturmak için Zeta-20 optik profil oluşturucu olarak Zeta3D yazılım ve 1.8.5 sürümlü Zeta markalı optik mikroskop kullanıldı. Profil oluşturucu tek bir maliyet ve alan etkin tasarımda 3D görüntüleme ve metroloji yeteneği sağlayan tam entegre bir mikroskop ünitesi taşır. Ünitenin en önemli özelliklerinden biri yüzey görüntüsü ve verilerinin oldukça düşük yansıtıcılık ve aynı

zamanda çok yüksek pürüzlülük elde edilmesidir. Cihaz çok yönlüdür ve pürüzsüzden pürüzlüye, çok düşükten çok yüksek yansıtıcılığa, şeffaftan opaklığa, tek katmandan çok katmana, alt nm'den mm'ye kadar çeşitli türlerdeki numuneler üzerinde farklı boyut özelliklerini analiz edebilir. Zeta optik modülleri X, Y ve Z yönlerinde ayarlanmış örnek konumunun doğru piksel verilerini hesaplamak için çalışır. Bu veriler numunenin 3B gerçek renkli görüntülerini ve 2B bileşik görüntülerini elde etmek için kullanılır. Bu görüntüler net geniş yüzey görüntüsü ile sonuçlanan uzun süreli odak derinliği ile elde edilir. Zeta-20 optik profil oluşturucunun yazılımı boyutlarla birlikte yüzey pürüzlülüğünü ve dolayısıyla hacmi hesaplamak için kullanılabilir. Örneğin bilye sürtünme testinden sonra hacim kaybını hesaplamak mümkündür. Makul verilere sahip olmak için, yazılım tarafından ayarlanması gereken iki yükseklik ayar noktası gerekir. İlk yükseklik en düşük yüzey yüksekliği, ikinci yükseklik en yüksek yüzey yüksekliğidir, daha sonra profiller her adımı ayrı ayrı tarar ve birbirine ekler. Her adım ölçüm yüksekliği boyunca kullanıcı tercihinine göre bölünen eşit mesafededir. Örneğin 200 adım boyutu için 1 µm yükseklik taranacaksa, her adım 1/200 µm olacaktır. Adım boyutları 200,400,600 ve 1000 olabilir. Bununla birlikte çoğu ölçüm 200 adım boyutunda gerçekleştirilir. En yüksek büyütme malzeme merkezi laboratuvarına yerleştirilen Zeta-20 ile 100X'tir. Ancak 150X ve 200X optik büyüteç kitleri ile arttırılabilir (Cihangir, 2018).

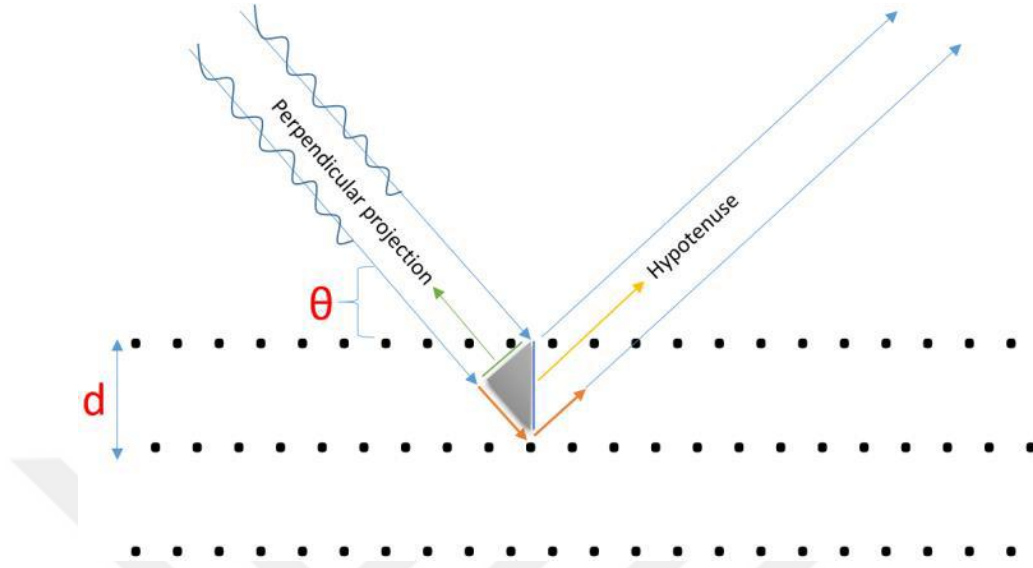
2.4.5. X-ray difraksiyon

Deneyler boyunca Phillips model PW 1730 X-ray jeneratörü kullanıldı. Makine kurulumunda bir PW 1716 kırınım ölçer ve PW 1050/25 dedektör bulunur. X-ışını tüpü, Ni K α filtreli radyasyona sahip uzun ince odaklı bir Cu anotudur. Analizler genellikle 40 KV ve 30 mA'da gerçekleştirilmiştir. 15° ve 110° 2 θ ile taranan yüzey 0,02° 2 θ adım boyutundadır. Açık kalibrasyonu amacıyla sentetik Si sinterlenmiş standart kullanılmıştır.

100 eV ile 10 MeV arasında enerjiye sahip X-ışınları elektromanyetik dalgalar olarak sınıflandırılır. X-ışınlarının radyo yollarından veya gamadan ve ışık ışınlarından farkı dalga boylarında olan enerjilerdir. Görünür ışık 400-700 nm dalga boyuna sahipken, X-ışınları 40-400 pm dalga boylarına sahiptir. X-ışını dalgaları 10 ila 10⁻³ nm aralığındadır (Waseda ve ark., 2011).

X-ışını kırınımı (XRD), karakterizasyon için en kullanışlı tekniklerden biridir. Fazlar, yapılar, tercih edilen kristal yönelimleri ve kristallik, ortalama tane boyutu, gerinim

ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında veri elde etme yeteneği nedeniyle kristal malzemeleri karakterize etmek için güçlü ve tahribatsız bir tekniktir. X-ışını üretimi bir numunedeki her bir kafes düzlemi kümesinden belirli açılarda saçılan X-ışınlarından oluşan monokromatik bir ışının yapıcı girişim verilerini toplamakla gerçekleşir. Atomların kafes içindeki dağılımı tepe yoğunluk verilerini üretir (Bunaciu ve ark., 2015). Sonuç olarak X-ışını kırınım deseni belirli bir malzemedeki periyodik atom düzenlemelerinin bir parmak izi deseni haline gelir. Alman fiziği Max von Laue ve Co., 1912’de kristalli maddelerin, bir elementin kristal kafesinde uygulanan dalga boyları için üç boyutlu ızgaralar olarak X-ışınlarına tepki verdiğini keşfetmiştir (Friedrich ve ark., 1913). Kabul edilen fikir, kristal yapıda bir katı olarak çok sayıda atom düzlemine sahiptir ve her atom düzlemini bir tür yarık olarak kullanılmıştır. Kısaca Laue, X ışınları üretmek için yüksek voltaj uygulanan bir X-ışını tüpü aldı ve X ışınlarının önceden açılmış küçük delik dışında kurşun yarıktan geçemeyeceği dar bir delikli bir kurşun yarık kullanarak bunları yoğunlaştırmıştır. Ardından, yoğunlaştırılmış X-ışınları ışını kristal katıya çarpmıştır. Kristal katının saçılma modeli, fotoğraf plakası üzerinde saçılan X-ışınlarının (X ışını kırınımı) yapıcı girişimi olan ilginç bir nokta ışını modeli oluşturur. Daha sonra, yapılandırılmış girişimin formülasyonu ve kristal kafeslerin yapısının teşhisi için kullanımı İngiliz bilim adamı William Bragg tarafından yayınlanmıştır (Bragg, 1913). Bragg’ın teorisinin arka plan bilgisi Şekil 2.5’de verilmiştir. Olay X-ışınları kafesin içine girer ve bir kristal kafesin farklı düzlemlerinden saçılır. Her nokta bir kafes atomunu temsil eder. Şekil 2.5, çok düzenli bir desen ışınını gösterir ve kübik kristaller, dörtgen kristaller ve altıgen kristaller gibi farklı kristal türlerinin çeşitli modelleri olabilir. Atom düzlemleri vardır. Kafes yapısında bulunan bu atomlara elektronik dalgalar çarpar ve farklı düzlemlerden yansır. Elektrik ışık dalgaları bu düzlemlerden herhangi birine çarptığında, kafesin tüm farklı düzlemlerini yansıtabilirler. Işınlar belirli bir açıyla kafese gelirler ve yansıma kanunu nedeniyle aynı açıyla yansır. İkinci atom düzleminden saçılan bir ışın, Şekil 2.5’de turuncu okla gösterilen yansıma için fazladan mesafe kat etmeli ve ışın, birinci atom düzleminden yansıyan ışını yakalamak için bu fazladan mesafeyi geri almalıdır. Dedektör yansıyan ve kristalden geri gelen tüm yükseltilmiş ışınların süperpozisyonu olan sinyal ışınlarını alır. Sonuç olarak bir dik üçgen şekli gelen ve yansıyan ışınların birbirine paralel ışınlar olması olarak tanımlanabilir. Dik üçgenin hipotenüsü atomlar arasındaki mesafedir, d ve dik izdüşüm, gelen ışınların mesafesini gösterir. Sağ üçgenin turuncu okunun uzunluğu, elektrik dalgasının alt ışığının ilerlediği ekstra yolu gösterir.



Şekil 2.5. Bragg yasasının şematik gösterimi

Sonuç olarak $d \sin \theta$ ikinci dalganın kat etmesi gereken mesafeyi gösterir ve $2d \sin \theta$ birinci dalgayı yakalamak için fazladan yol alan ışının toplam yoludur. Yapıcı girişim ekstra yol farkı dalga boyunun ($n\lambda$) katı yapıda olmasından çıkarsa elde edilebilir. Bu durumda $n\lambda$, Denklem 2.4.5a'da verilen Bragg yasasını tanımlayan $2d \sin \theta$ 'ye eşit olacaktır.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4.5a)$$

2.5. Elektrokimyasal Kaplama Cihazları

Çalışma boyunca çeşitli elektrodpozisyon cihazları kullanıldı. Bu cihazların biri anot diğeri katot olarak çalışan iki güç çıkışı vardır. AC/DC güç kaynakları kullanıcının potansiyel ve akım değerlerini değiştirmesine izin verirken, Darbeli ters elektrodpozisyon cihazları katoda uygulanan akımın süresini milisaniyeler içinde değiştirme yeteneğine sahiptir (Cihangir, 2018).

2.5.1. AC/DC güç kaynağı

Deneyler sırasında 35 Volt ve maksimum 5 Amper çıkışlı TTI EX355R modeli güç kaynağı kullanılmıştır. 1 mA'e kadar akım çözünürlüğüne sahiptir (Cihangir, 2018).

2.5.2. Pals güç kaynağı

Cihaz, Plating Electronics Company'den pe86cb model numarası ile temin edilmiştir. Deney sırasında ana çalışmanın amacı nedeniyle darbeli ters güç kaynağı en çok uygulanan cihazlardan biri olmuştur. Pe86cb yanlıklık seviyesi %0,5'ten az olan sabit bir akım regülasyonu gerçekleştirerek karmaşık dalga formları oluşturabilir. Pe86cb, 3 A efektif akım, 9 A ileri-geri darbe akımı ve 20 V efektif voltaj sağlayan mikroişlemci kontrollü bir ünedir. Sıfır noktasına göre zaman içinde akımın akış yönündeki değişime dayalı darbe elektrodepozisyonudur. Bu tekniği kullanarak farklı yön ve periyotlarla farklı akım genliklerini tekrarlayan döngüler olarak uygulamak mümkündür (Cihangir, 2018).

2.6. Elektrokimyasal Kaplama için Numune Hazırlanması

Numuneler için KARACA Ltd. şirketinden SS430 1 m² çelik temin edilmiş bu çelik plaka 2cm x 7cm boyutlarında hazırlanması için lazer kesime gönderilmiştir. Her kaplama öncesi numuneler önce 3000 5000 ve 7000 grit zımpara pedleri ile parlatılmış, 0.3M HCl asit çözeltisinde kısa süre 10 sn bekletilerek temizlenmiş ve ardından yüzey 180 sn süresince (yaklaşık 100 -nm) nikel ile kaplanmıştır, nikel kaplama için gerek asidik gerek iyonik sıvı kullanıldığında benzer sonuçların alındığı görülmüştür. Nikel kaplama ile bakırın ilk çekirdek tabakalarının yapışması hedeflenmiştir. Her bir numunen kaplanacak kısmı dışında kalan alan kaptop bant ile yalıtkan hale getirilmiş böylelikle birim alan başına düşen akım doğru hesaplanabilmiştir.

2.7. Bakteri Kültürlerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan bakteri suşları (*Salmonella enterica* Newport MET S1-670, Infantis MET S1-674, Kentucky MET S1-675, Enteritidis MET S1-411, Typhimurium MET S1-625 ve *Listeria monocytogenes* MET L1-001, MET L1-004, MET L1-006, MET L1-009,

MET L1-012) Orta Doğu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nden sağlanmıştır. Bakteri suşları Triptik Soya Agar besiyeri slantlarında 4 °C'de saklanmış ve stoklar her ay tazelenmiştir.

2.7.1. İnokulum hazırlanması

Stoklardaki bakteri kültürlerinden öze yardımı ile alınarak 9 mL'lik Triptik Soya sıvı besiyerine ekim yapılarak 37 C' de 18-24 saat inkübe edildi. İnkübasyon süresi sonrasında tüpler santrifüj işlemine tabii tutuldu. Santrifüj işlemi 3 kez tekrarlandı. Her defasında pellet 9 mL tamponlanmış peptonlu su ile yıkandı. Yıkama işleminin sonunda pellet üzerine 1 mL tamponlanmış su eklendi. Daha sonra her bir bakteri suşundan 1 mL alınarak birleştirildi ve inokulasyon için kullanıldı. *Salmonella* suşları ve *Listeri monocytogenes* suşları ayrı ayrı birleştirildi.

2.7.2. Hazırlanan metal yüzeylerin antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi

Yüzeyler ekimden önce 50 mL santrifüj tüpler içerisine konularak otoklavda 121 °C 15 dakika ısısal işlem uygulanarak steril hale getirildi. Daha sonra yüzeylerin kuruması için otoklavdan çıkarılan yüzeyler steril cımbız yardımı ile steril petri kapları içine alınarak 2 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Kuruma işleminden sonra hazırlanan inokulumdan 20 µL alınarak yüzeylere ekim yapıldı. Yüzeydeki inokulum öze yardımı ile dağıtılarak 2 saat steril kapalı petri kapları içerisinde oda sıcaklığında tutuldular. İki saatin sonunda yüzeyde bakterilerin sayımı yapıldı.

Bakteri sayımı için petri kaplarındaki yüzeyler steril cımbız yardımı ile alınarak steril 50 mL santrifüj tüplere konuldu. Tüplerin içerisine 10 mL steril tamponlanmış peptonlu su ve yaklaşık 15-20 tane steril 2 mm çapındaki cam boncuklar eklendi. Yaklaşık bir dakika boyunca karıştırıldıktan sonra 9 mL 0,1 % peptonlu su kullanılarak dilüsyonlar hazırlandı. Uygun dilüsyonlardan 0.01 mL alınarak Triptik Soy Agar'a ekim yapıldı. Ekim yapılan petri kapları 37 °C 24-48 saat inkübe edilerek, oluşan koloniler sayıldı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

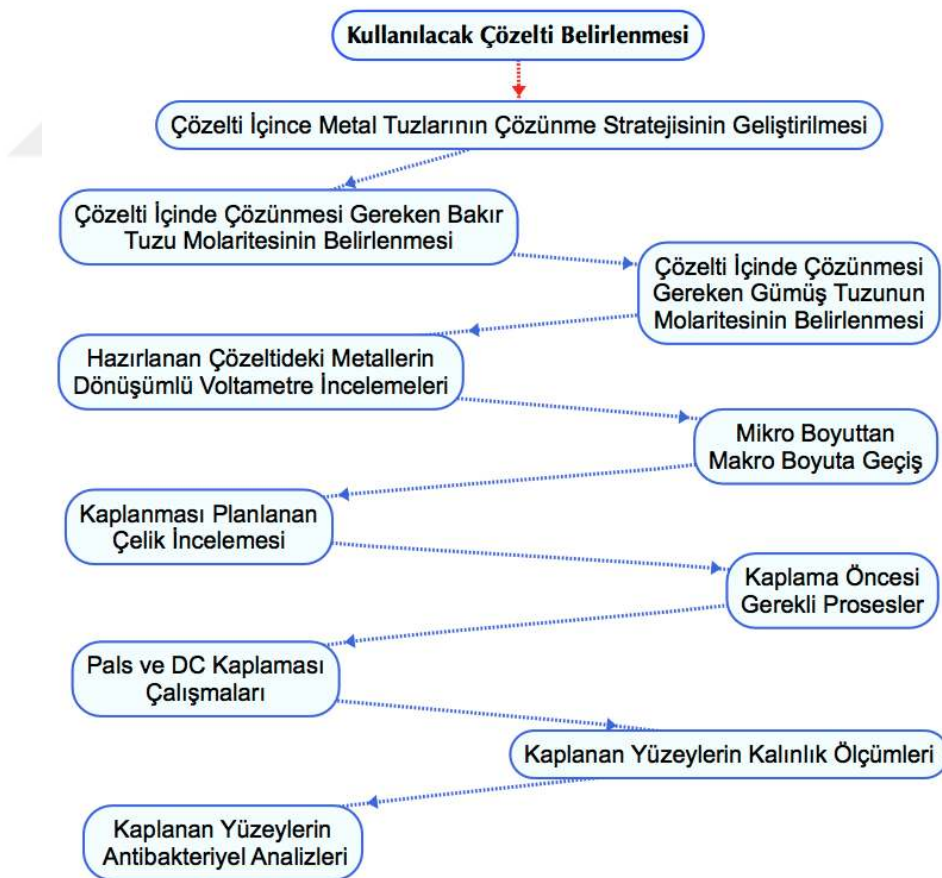
3.1. Antibakteriyel Kaplama Yapılacak Yüzeylerin Analizi

Çalışma boyunca değinildiği üzere bir yandan başta yüksek Cu olmak üzere Cu-Ag elementlerinin çelik yapısında bulunması arzu edilirken bir yandan da yüksek Cu oranı kullanıldığında çeliğin üretildikten sonra şekillenme aşamasında ve/veya kullanıldığı noktada istenilen sertlik ve mukavemet sağlamaması genel bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Halihazırda geliştirilen antibakteriyel paslanmaz çelik türlerinin esas olarak implantla ilişkili enfeksiyonların en yaygın nedenleri olan *E. coli* ve *S. aureus*'u hedef almakta olduğu belirtilmiştir. Literatür araştırmasın da değinildiği üzere 2021 yılında Purdue üniversitesinde yapılan çalışmalarda da nano yapılı bakırın bakteri zarlarını çok daha kolay parçaladığı belirtilmiş ve medikal uygulamalarda farklı noktalarda kullanılabileceği raporlanmıştır.

Bu noktaya kadar yapılan genel durum özeti çıkarıldığında antibakteriyel malzeme üretmek için önemli iki temel teknik olduğu aşıkardır. Birinci teknik mekanik ve ark alaşım hazırlama tekniği olup yukarıdaki paragraflarda belirtildiği gibi Cu ve Ag içeren paslanmaz çelik alaşımlar oldukça maliyetli basamaklar ile üretilebilir ve daha sonra bu metaller işlenerek medikal uygulama alanlarına göre gerek sağlık hizmetlerinin sunulduğu hastanelerde ameliyat malzemesi gerek medikal araç ve gereçlerde kullanılabilir. Ancak yine yukarıdaki paragraflarda belirtildiği üzere çok daha arzu edilen hızlarda bakteri ölümünü sağlayabilecek ağırlıkça tatmin edici miktarlarda Ag ve Cu içeren çelik alaşımların ana malzeme dinamikleri için gerekli (örneğin hastane içi antibakteriyel tekerlekli sandalye uygulaması) sertlik ve korozyon özelliklerinin negatif etkilendiği belirtilmiştir yani istenilen fiziksel mukavemete sahip gereçler üretilemeyecektir. İkinci teknik ise elektrokimyasal kaplama ile yüzey modifikasyonu/kaplaması olup bu noktada da sulu çözeltilerden uzak durulması gerektiği aksi halde doğaya zarar verileceği yukarıdaki paragraflarda sebepleri ile tartışılmış olup sulu çözeltiler ile elektrokimyasal kaplama işlemi yapıldığında istenilen metallerin normal çelik yüzeyleri kaplanması için literatürde de geniş yer bulmuş geleneksel sülfat ve asit içeren çözelti banyoları kullanılması gerekmektedir. Bir başka ifadeyle medikal ortamlarda insanların sağlığı için antibakteriyel araç ve gereç geliştirirken doğaya dolayısı ile canlılara verilen zararlar insanı medikal tedavi arayışlarını itecek farklı sağlık sorunlarına

yol açabileceği açıktır. Özetle alaşım sistemi ile üretimde maliyet fazla ve istenilen oranda Cu ve Ag kullanıldığında çeliğin genel olarak mukavemeti düşüyor, geleneksel sulu çözeltilerde elektrokimyasal kaplama ile istenilen çeliği istediğiniz doygun Cu içerir şekilde kaplayabiliyoruz ama bu elektrolit çözeltileri çeşitli sülfat ve asit gibi doğaya dolayısı ile insana zararlı kimyasallar salarak uzun vadede hastalıklara sebebiyet veriyor çünkü sulu çözelti kullanılan sistemlerde sulu çözeltilerin genel özelliği olan yüksek buhar basıncı sebebiyle daha kaplama işlemleri sürerken bile buharlaşma ile atmosferi kirletmeyi içeriyor ki bu durum suyun doğaya salınması ile çok daha ciddi zararlara yol açıyor. Bu duruma bir çözüm üretmek istersek alaşım kadar pahalı olmayacak ve sulu çözeltilerde sert çelikleri kaplayabilecek ama aynı zamanda doğayı asit ve sülfat tuzları içeren sulu çözeltiler durumunda olduğu gibi kirletmeyecek bir yöntem geliştirmektir. Bu nedenle planlanan çalışmada literatürde yeşil kimya çözücülerini kullanarak yer etmiş literatür araştırması boyunca detaylandırılmış derin ötektik çözeltiler kullanılacak olup elektrokimyasal kaplama ile Ag ve Cu alaşımları elde edilecektir ve bu durumda mekanik alaşım hazırlama gibi pahalı proseslerden kaçınılmış aynı zamanda çevreye nispeten zararsız kimyasallar kullanılacaktır. Derin ötektik sıvılar genel olarak tavuk yemi olarak kullanılan kolin klorür ile ya da etilen glikol gibi alkol üretimi ya da diğer organik kimyasalların üretiminde kullanılan zararsız bir çözelti ile ya da suni gübre olarak kullanılan ürenin karıştırılması ve endotermik reaksiyonu sonucu oluşan genellikle yeşil kimya çözücülerini kullanarak, içlerinde eser miktarda su bulunan iyonlardan oluşmuş dahası buhar basınçları çok ciddi derece de düşüktür. Örneğin elektrokimyasal kaplamaların gerçekleştiği endüstride ılımlı ve sürdürülebilir sıcaklık olarak bilinen 50 ± 5 °C sıcaklıkta suyun buhar basıncı yaklaşık ~20000 Pa iken gliserol ve etilen glikol karışımından oluşmuş derin ötektik sıvının buhar basıncı 50 ± 5 °C sıcaklıklarında ~2.1 Pa değerlerindedir (Shahbaz ve ark., 2016) ve ortadaki 10.000 katlık farkın terminolojideki anlamı bu sıvılar düşük sıcaklıklarda neredeyse sonsuz derecede yavaş buharlaşmakta yani buharlaşmamaktadır (suyun 0 °C sıcaklıkta buhar basıncı 611 Pa'dır). Nitekim bu çalışmada kullanılan çözeltiler de ortalama 500 °C sıcaklıklarında buharlaşma hızı suyun oda sıcaklığında buharlaşma hızının çok altındadır. İkinci sorunu ele alırsak mukavemet ve kaplama kalitesi olduğu belirtilmişti ve bilindiği üzere elektrokimyasal kaplanması en zor metaller yumuşak çelik ve AISI 430 grubu çeliklerdir bu durumun temel sebebi bu çeliklerin yüzeylerinde farklı faz çökelmeleri olduğundan her faz için farklı potansiyellerde kaplamanın verimli gerçekleşmesidir bir başka deyişle yüzeyde A fazı -0,8V değerinde Cu-Ag alaşım kaplanmasına izin verirken B fazı -0,9V, C fazı ise -1,1V potansiyel fark

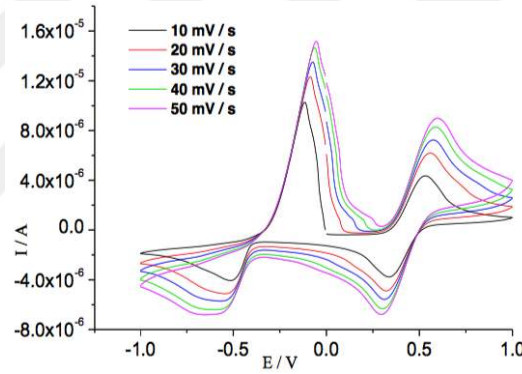
Çalışmanın daha iyi anlaşılması için özet akış şeması Şekil 3.1’de gösterilmiş olup tartışma ve bulgular genel olarak sunulan akış şemasını takip ederek ilerleyecektir.



Şekil 3.1. Akış şeması

3.2. Elektrokimyasal Kaplama Banyosu Formülasyon Seçimi

Derin ötektik sıvılar literatürde nispeten yeni çözeltiler olup iyonik sıvılara benzer özellikler sunan ama oluşumlarını bir hidrojen bağ kabul eden kuvaterner amonyum salt gibi katyondan (örneğin kolin klorür) ve bir hidrojen bağ donörü üre, gliserol, etilen glikol gibi organik bileşenin karışımının genel olarak endotermik reaksiyonu sonucu meydana geldiğini belirtmiştik. Bu çalışmada hem yeşil kimya çözelti kümesine girmesi hem de fiziksel özelliklerinin elektrokimyasal prosesler açısından uygun olması dolayısı ile kolin klorür (ChCl) ve etilen glikol (EG) karışımından oluşan derin ötektik sıvının kullanılması kararlaştırılmıştır. Aslında literatür araştırması yapıldığında bakır kaplamalar için kolin klorür ile üre karışımında oluşturulmuş derin ötektik sıvının kullanıldığı da rapor edilmiştir ve bu çözeltinin de bakır için tam geri dönüşümlü voltametrik sonuç verdiği yani bakır kaplaması için kullanılabileceği Şekil 'de gösterildiği gibi belirtilmiştir (El Ttaib, 2011).

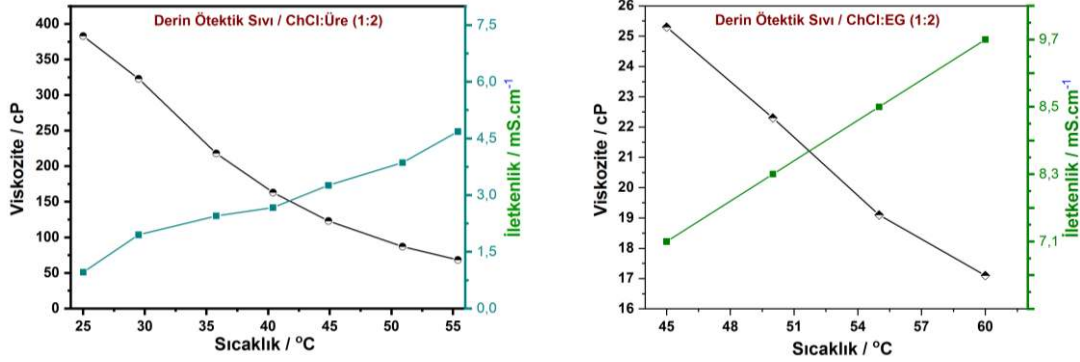


Şekil 3.2. Dönüşümlü voltametre çalışması A. 0.1M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünmüş 1:2 ChCl:Üre derin ötektik sıvısı içinde farklı tarama hızları için dönüşümlü voltametre çalışması (0,0176 cm^2 Pt çalışma elektrotu yüzey alanı, Pt karşıt elektrotu ve Ag tel referans elektrotu)

Bizim çalışmayı seçtiğimiz çözelti ise belirtildiği üzere kolin klorür ve etilen glikol karışımıdır. Bu çözeltinin seçilmesinin iki temel sebebi vardır. Birincisi fiziksel özellikler kısmında belirtileceği üzere üstün viskozite ve iletkenlik özellikleri ikincisi ise gümüş tuzunu daha iyi çözebilme yeteneğidir.

Yukarıdaki paragraf da referansı verildiği üzere kolin klorürün üre ile yaptığı derin ötektik sıvısının bakır kaplamasında kullanıldığını belirtmiştik. Fakat bu çalışmada seçilen sıvının üre yerine etilen glikol olduğunu belirtmiştik. Yapılan seçimin temel nedenlerinden biri iletkenlik, viskozite ve sıcaklık bağıntısı grafiğinde Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Yapılan

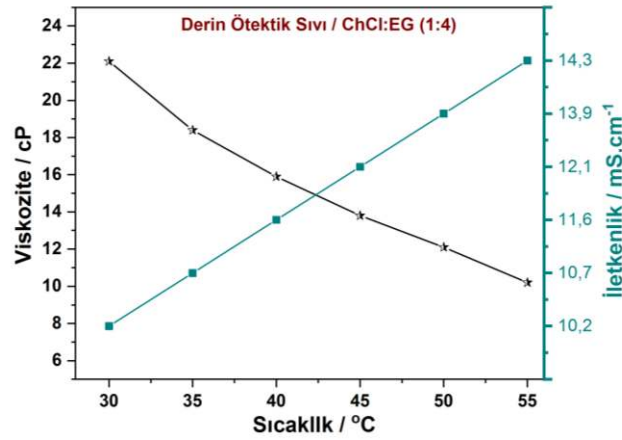
ölçümlerde etilen glikol ile oluşturulmuş derin ötektik sistemlerin daha iyi fiziksel ve elektriksel özellikler sunduğu bulunmuştur.



Şekil 1.3. Viskozite ve iletkenlik grafiği A. Kolin klorürün 1 molar kullanıldığı ayrı ayrı 2 molar üre ve etilen glikol ile meydana getirdiği derin ötektik sıvıların sıcaklığın fonksiyonu olarak viskozite ve iletkenlik grafiği

Yapılan ölçümlerde iletkenliğin çok ciddi değişkenlik göstermediği ancak viskozitenin üre ile yapılan karışım sonucu elde edilen sıvılarda etilen glikol ile karşılaştırıldığında 10 kat fazla olduğu görülmüştür. Derin ötektik sistemlerde gerçekleştirilen elektrokimyasal proseslerde iyonların hareket kabiliyetleri literatürde boşluk teorisi olarak bilinen ve genel olarak derin ötektik sistemlere uyarlanan modele uymakta olup buna göre viskozite kaynaklı yüzey gerilimi artışı sebebi ile iyonların hareket kabiliyeti için moleküler sistemdeki boşluklar daralacak ve iyonların hareketi zorlaşacaktır (Bockris ve Aldeco, 2009). İyonların hareket kolaylığı her zaman iletkenlikle doğru orantılı olmayabilir ve aslında her zaman sistemin iyi çalışması anlamına da gelmeyebilir. Örneğin iletkenliği yüksek sıvıda daha iyi bakır yada gümüş indirgenme prosesi gerçekleşir demek yanlıştır çünkü metal katyon türleri sistemi oluşturan moleküler türler ile termodinamik bir denge içerisinde olup bu dengenin oluşturulan potansiyel fark ile yer değiştirmesi durumu söz konusu olduğundan ve yine bu dengenin sistemi oluşturan moleküler türlere göre değişeceği bilindiğinden bir çözelti için doğrudan bu tür yorumlar yanlış olabilir ancak boşluk teorisi baz alınırsa eğer bir sistemde iki iyon indirgenme prosesinde Cu-Ag'de olduğu gibi yarış içine girecekse boşluk genişliğindeki artış iki iyonun rahat ilerlemesi için pozitif bir etki oluşturabilir. Yukarıda verildiği gibi ilk olarak çözelti bileşenleri olarak 1 molar kolin klorür 2 molar üre ve 1 molar kolin klorür 2 molar etilen glikol karışımları ile elde edilen çözeltinin fiziksel özelliklerini test ettik fakat ayrıca literatürde elektrokimyasal indirgenme proseslerinde iyi sonuç verdiği literatürde rapor edilen (Lei ve ark. 2020) 1 molar

kolin klorür ile 4 molar etilen glikol ile de test de gerçekleştirdi ve Şekil 2’de verilen sonuç elde edilmiştir.



Şekil 2. Viskozite ve iletkenlik grafiği B. 1 molar Kolin klorürün ve 4 molar etilen glikol karışımı ile hazırlanan derin ötektik sıvısının sıcaklığın fonksiyonu olarak viskozite ve iletkenlik grafiği

Elde edilen sonuç 2 molar etilen glikol ile hazırlanan DES sistemi ile 50 °C sıcaklık değerleri için karşılaştırıldığında sırası ile viskozite değerinde ~%90 azalma ve iletkenlik değerinde ~%20 artış meydana gelmiştir.

Çalışma konusunda belirtildiği üzere seçilmiş olan derin ötektik sıvılarda molar olarak 1:2 ve 1:4 oranlarında ayrı ayrı iki tane ChCl:EG karışımı ile DES çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerde çözünmesi planlanan tuzlar hedef metaller bakır ve gümüş olduğundan $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve AgCl tuzları çözündürme için seçildi ve Tablo 3.1’de verilen çözeltiler hazırlandı.

Tablo 3.1. DES çözeltileri içinde molar oranda çözünen metal tuzları

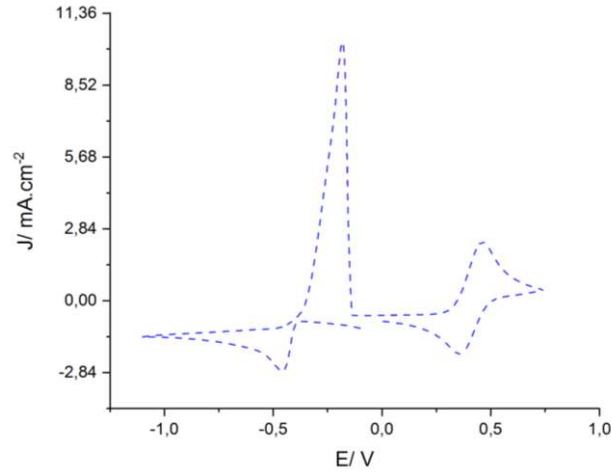
	DES Çözeltisi / Molarite (M)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /M	AgCl /M
1	ChCl: EG, 1:4	0.2	0.1
2	ChCl: EG, 1:4	0.2	0.01
3	ChCl: EG, 1:2	0.2	0.1
4	ChCl: EG, 1:2	0.2	0.01

Ancak yapılan işlem sonunda 12 saat karıştırma sonunda AgCl tuzunun çözülmediği tespit edildi. Bakırın molaritesi düşürülsede yapılan her ayrı denemede (sıcaklık artışı molarite düşürülmesi vb) gümüş tuzunun tam çözünmesi gerçekleştirilemedi. Elde edilen sonuçlar neticesinde iki metal tuzunun şeffaf DES çözeltisinde çözülmüş olduğu bir karışım

elde edilmek için bir diğer yola başvuruldu. Literatür araştırması sonucu AgCl tuzunun 1: 2, ChCl: EG (Ethaline) karışımı ile hazırlanan çözeltide ki maksimum çözünürlüğünün 0.2 M olarak rapor edildiği görüldü ve bunun üzerine ayrı bir beherde 1: 2, ChCl: EG DES çözeltisi hazırlandı ve 0.1 M AgCl tuzu çözündü. Bir başka beherde ise 0.2 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu iki çözelti farklı hacimlerde karıştırılarak farklı oranlarda olmak üzere şeffaf hem Cu^{2+} hem de Ag^+ iyonlarını içeren derin ötektik çözeltileri hazırlandı. Hazırlanması planlanan nihai Cu-Ag alaşımı kaplı AISI 430 çeliklerinde çok az miktarda (genellikle elemental olarak ağırlıkça %10'dan daha az) gümüş amaçlandığından 0.2 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu içine hacimce %1 oranda 0.1 M AgCl tuzu çözünmüş Ethaline karıştırıldı ve kaplama çözeltileri hazırlama prosesi tamamlandı.

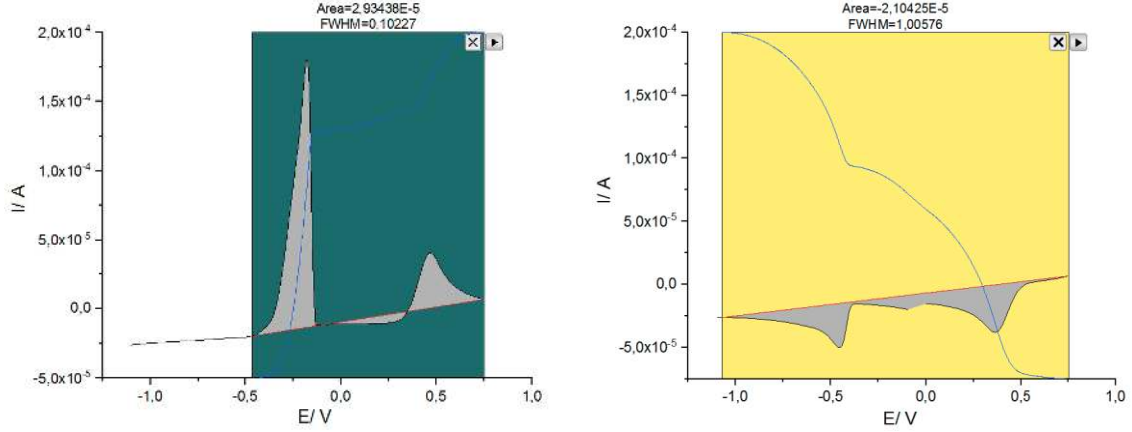
3.3. Elektrokimyasal Kaplama Performansının Disk Elektrot İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında önce saf bakır çözünmüş sistem için dönüşümlü voltametre tekniği uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametre ile gerçekleştirilen deneylerde temel amaç hedeflenen metallerin geri dönüştürülebilir (yani yüzeyden anodik akımla tamamen atılabilir) veya dönüştürülemez olup olmadığının incelenmesinin yanında aynı zamanda eğer bir metal tuzu hazırlanan elektrolit çözeltisinde taranan voltaj aralığında tepkisiz ise bu da tespit edilebilir. Bu nedenle farklı tarama pencereleri seçilerek metalin optimum indirgenme ve yükseltgenme değerlerinin bulunması önem arz etmektedir. Örneğin Şekil 3'de verilen dönüşümlü voltametre çalışmasında 1ChCl: 2EG derin ötektik çözeltisinde $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu yani çinko tuzu çözünmüş olsaydı ve yine Şekil 3 de verilen -1V ile 0.7V arasında tarama gerçekleştirilseydi dönüşümlü voltametre de herhangi bir pik değeri elde edilmesi olası değildi çünkü çinko metali bakırdan çok daha elektronegatif potansiyeller de indirgenme reaksiyonuna girer ve bu genellikle -1 V dan daha negatif değerlerdir.



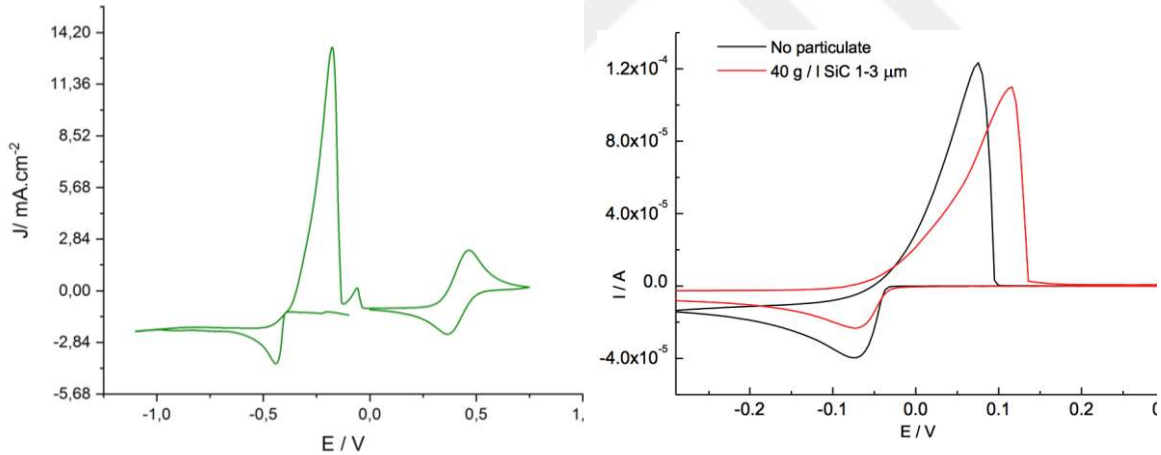
Şekil 3.5. Dönüşümlü voltametre çalışması B. 0.2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren 1ChCl: 2EG DES çözeltisinde 40 °C sıcaklıkta 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında 0.0176 cm^2 Pt çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrotu ve 4 cm^2 Pt karşıt elektrotu ile dönüşümlü voltametre çalışması

Şekil 3 incelendiğinde katodik bölge taramasında ~350 mV değerinde Cu^{+2} 'den Cu^{+1} değerine indirgendiği, -450 mV Cu^{+1} 'den Cu^0 değerine indirgenerek elektrot yüzeyinde katı formda bakır olduğu, anodik bölge taramasında ise -175 mV değerinde Cu^0 dan Cu^{+1} değerine yükseltildiği 470mV değerinde ise Cu^{+1} 'den Cu^{+2} değerine yükseltildiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde -175 mV değerinde ki Cu^0 dan Cu^{+1} geçişinde grafiğin ciddi pik yoğunluğu verdiği görülmüştür bunun temel sebebi taramaya 0 V değerinden başlandığında elektrot çevresinde fazladan Cu^{+1} oluşturulmasıdır. Şekil 3.5'te sistemden geçen yük miktarı açısından integral hesabına tabi tutulduğunda anodik ve katodik bölgede integral alanları toplamı sırası ile $2,93 \times 10^{-5}$ ve $2,10 \times 10^{-5}$ (Abbott ve ark. 2012) olup bu değerler tarama hızı baz alınarak Coloumb (C) cinsinden hesaplandığında 1465 μC ve 1052 μC olarak hesaplanmaktadır ve bu değerler de Faraday sabiti ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) ve bakırın mol ağırlığı olan $63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ değerleriyle birim dönüştürmesi sonucu 0,692 μg indirgenmede kazanılan ve 0,974 μg yükseltgenme de kaybedilen miktarlar olarak bulunur. Bakır durumu için yükseltgenme sırasında harcanan yük dolayısı ile çıkan kütlenin fazla olmasının nedeni voltametre taramasının 0V değerinden başlaması olup sonuç sistemdeki kayıpların ihmal edildiği durum için (örneğin çalışma elektrotundan negatif potansiyellerde herhangi bir hidrojen çıkışı gibi) indirgenmede kazandığı tüm kütleyi neredeyse tekrar yükseltgenme basamaklarında kaybetme yeteneği dolayısı ile geri dönüştürülebilir bir reaksiyon örneği ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.3. İntegral alanları grafiği. Anodik ve katodik bölgenin (Şekil 3.5'te) yük miktarları ve kütle kazanç kayıp hesapları için integral alanları

Yapılan bu çalışmanın ardından bakır bulunan derin ötektik sisteminde Ag iyonun davranışını incelemek için bir diğer dönüşümlü voltametre çalışması Şekil 3.7'de gösterildiği sol taraftaki grafik Ag iyonu içeren çözeltide ki çalışma sonucumuzu sağ taraftaki grafik ise daha önce gümüş ile aynı çözeltide yürütülmüş çalışma sonucunu göstermektedir (Abbott ve ark., 2012).



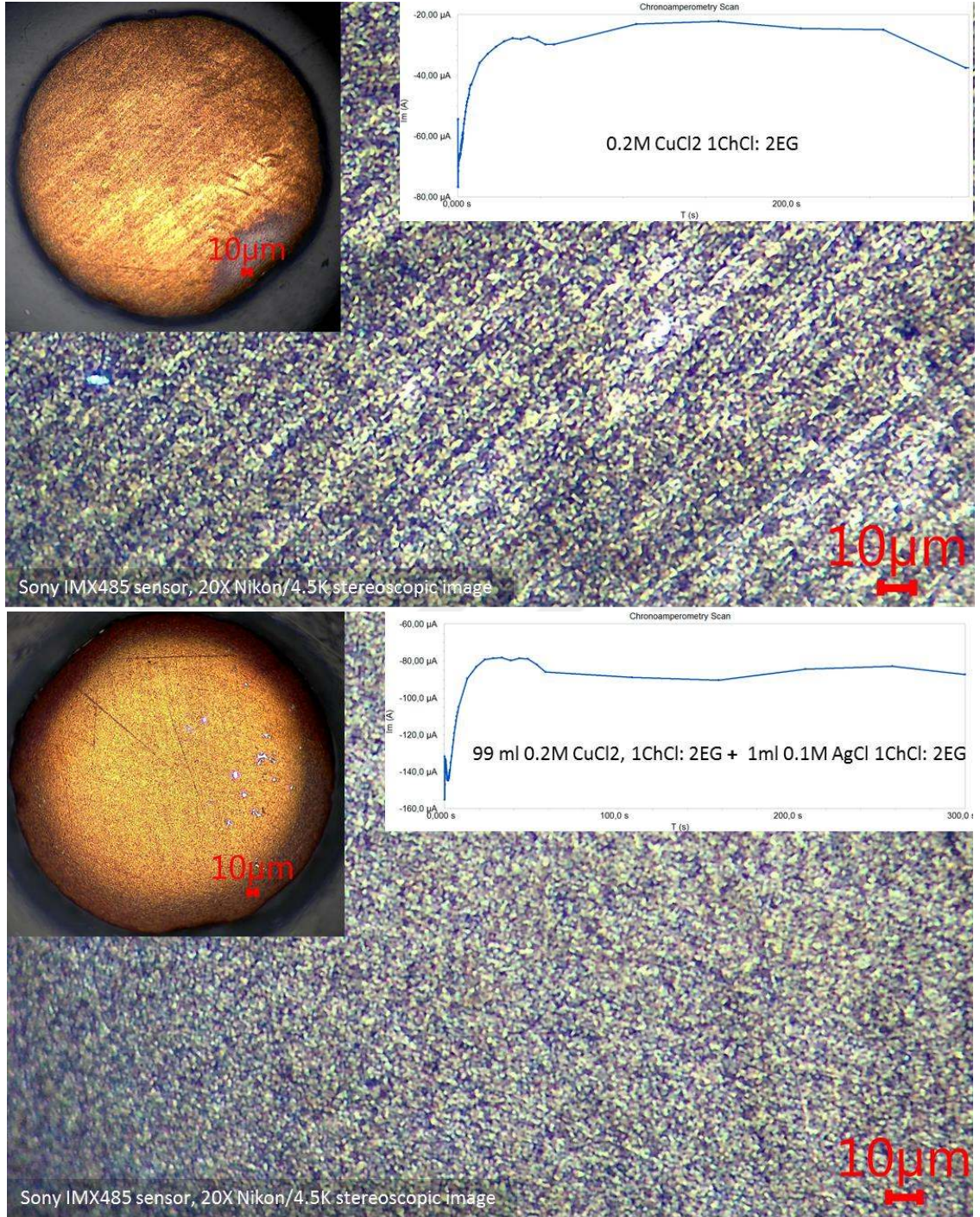
Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametre grafiği C. Grafiğin sol tarafı ağırlıkça %1 oranında 0.1M AgCl içeren 1ChCl: 2EG DES karıştırılmış 0.2M CuCl₂.2H₂O içeren 1ChCl: 2EG DES çözeltisinde 40 °C sıcaklıkta 20 mV.s⁻¹ tarama hızında 0.0176 cm² Pt çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrotu ve 4 cm² Pt karşıt elektrotu ile dönüşümlü voltametre çalışmasının sonucunu gösterirken sağ tarafı daha önce yapılan bir çalışmadan (Abbott ve ark. 2012) alınmış olup siyah ile gösterilen pik değerleri 0.1 M AgCl 0.1M AgCl içeren 1ChCl: 2EG DES çözeltisinin dönüşümlü voltametre grafiğini göstermektedir

Şekil 3.'nin sağ bölümü incelendiğinde kırmızı piklerden görüldüğü üzere Ag⁺¹ durumundan Ag⁰ durumuna indirgenme potansiyeli -600 mV olup Ag⁰ durumundan Ag⁺¹ durumuna yükseltgenme potansiyeli 50 mV dolaylarındadır ancak hazırlanan Ag ve Cu

iyonlarını içeren çözelti için dönüşümlü voltametre taraması yapıldığında Ag^{+1}/Ag^0 indirgenme pik tespitinin yapılamadığı görülmüştür ve bu durum oldukça istenen bir durumdur çünkü Cu^{+1}/Cu^0 ve Ag^{+1}/Ag^0 indirgenmesi aynı anda -435 mV değerinde meydana gelmektedir ki bu alaşım kaplamanın başarıldığının ilk kanıtıdır bir başka deyişle Ag ve Cu kaplaması spontane olarak gerçekleşmektedir. İndirgenme değerini yani Cu^{+1}/Cu^0 pik değerini (-450 mV) sadece bakır içeren Şekil 3'de verilen değerler ile karşılaştırdığımız da (-435 mV) 15 mV daha pozitif değerlerde gerçekleştiğini dolayısı ile alaşım kaplamasının kaplandığı potansiyel daha az negatif olduğunu da görebiliriz. Her ne kadar indirgenme kısmında Ag^{+1}/Ag^0 pik noktasının ortaya çıkmaması spontane alaşım kaplaması örneği verse de yükseltgenme pik noktalarını incelersek daha farklı yoğun bakır içeren Cu-Ag alaşımı Cu^0 değerinden Cu^{+1} değerine -175 mV değerinde yükseltgenirken (sadece Cu içeren çözeltide bu değer yukarıda belirtildiği gibi -180 mV idi) hemen ardından yüzeyde kalan Ag^0 dan Ag^{+1} değerine -56 mV değerinde yükseltgendiğini görebiliriz.

Dönüşümlü voltametre çalışması ile pik değerlendirmeleri yapıldıktan sonra mikro çalışma elektrotu olan $0,0176\text{ cm}^2$ yüzey alanlı Pt elektrot yüzeyi kronoamperometre çalışmasını takriben optik mikroskop altına alınarak incelenmiş ve

Şekil 3.4'de sunulan veriler elde edilmiştir. Şekil 3'de gösterilen dönüşümlü voltametresi verilen sadece bakır içeren DES çözeltisinde ve Şekil 3.3'da dönüşümlü voltametre çalışması yapılan bakır ve gümüş içeren DES çözeltisi için 300 sn süresince -425 mV potansiyel farkı uygulanmış ve Pt yüzey üzerine yığın kaplaması yapılmıştır.



Şekil 3.4. Yığın kaplama görüntüsü. Sadece bakır ve bakır-gümüş çözeltilerini içeren DES sistemleri için 300 sn ye süresince çalışma elektrotuna -425 mV potansiyel fark uygulanmış ve mikrodisk Pt elektrot üzerinde yığın kaplama gerçekleştirilmiştir. Kaplama şartları (elektrot konfigürasyonu, sıcaklık vb.) dönüşümlü voltametre şartları ile aynıdır

Kronoamperometre uygulamasında -425 mV seçilmesinin sebebi bu potansiyelde hem bakır içeren sistem için hem de bakır-gümüş içeren sistem için indirgenme reaksiyonu dönüşümlü voltametre grafiklerinde verildiği gibi başlamaktadır. Kronoamperometre verisi

incelendiğinde sadece bakır içeren çözelti için pik akım değerinin $-20 \mu\text{A}$ değerlerine ancak bakır ve gümüş birlikte içeren çözelti için pik akım değerinin $-80 \mu\text{A}$ değerlerine ulaştığı görülmüştür. Bu artışın olası sebeplerinden en kuvvetlisi Ag iyonun çözelti iletkenliğini daha da arttırması ile elektrot etrafında ulaşılabilir iyon sayısının alarım durumu için daha da artış göstermesidir. Optik resimler incelendiğinde sadece bakır içeren yüzeyin alarım sisteminde elde edilen morfolojiye göre nispeten daha iri taneciklendiği görülmektedir. Bir başka değişle alarım çözeltisi daha küçük ve daha sık çekirdeklenme eğilimine gitmiştir bu değişim aynı şekilde SEM/EDS analizinde de AISI 430 çeliği üzerine yapılan yığın elektrokimyasal kaplama sırasında incelemeye alınacaktır.

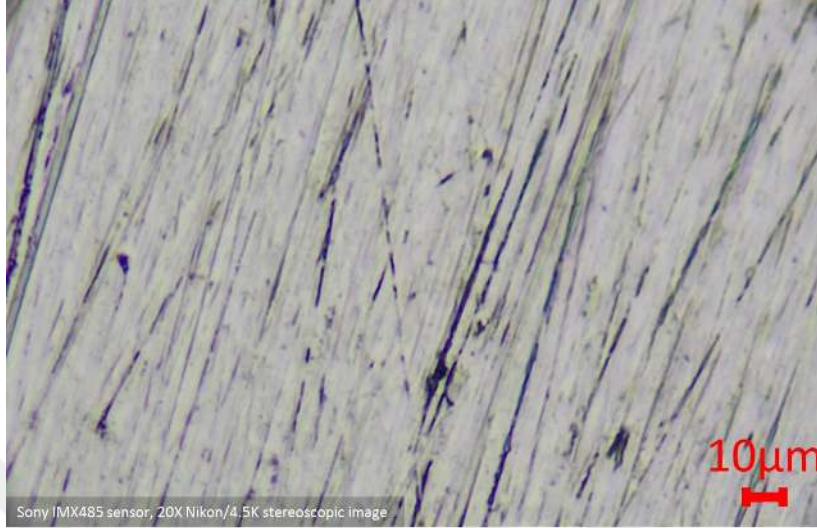
3.4. Mikro Boyuttan Makro Boyuta Geçiş

Çalışmanın asıl amacının çelik yüzeyleri kaplamak olduğu belirtilmiş ve bu amaç doğrultusunda bilimsel araştırma kalıbı içinde çözelti fiziksel özellikleri, çözelti içindeki iyonların kinetik olarak kaplanabilirliği gibi farklı termodinamik ve elektrokimyasal prosesler üzerine çalışmalar $0,0167 \text{ cm}^2$ yüzey alana sahip Pt çalışma elektrotu yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. AISI 430 çelik elemental analizi literatürde yaygın olarak tablo 3.2 da gösterildiği gibi bulunmaktadır (Detriche ve ark., 2020) ve daha önceki paragraflarda belirtildiği üzere gerek yüzeydeki birbirinden farklı faz bölgesi büyüklükleri gerek içeriğinde hiç nikel metali bulunmaması sebebi ile tartışma ve bulgular kısmında daha kapsamlı açıklandığı üzere kaplanması oldukça problemli metal grubudur.

Tablo 3.2. Farklı çelik gruplarının elemental analiz tablosu (Detriche ve ark., 2020)

Element	AISI 430	AISI 304	AISI 316
Fe	81.7–82.7	68.4–72.1	62.8–69.6
Cr	16.3–17.3	18.4–20.2	17.7–19.5
Ni	–	7.4–9.4	9.5–12.1
Mo	–	–	1.2 to 1.4
Mn	1.0	< 2.0	2.0

Çalışmalara boyunca AISI 430 çeliği 3000 ve 5000 grit zımpara ile 1 dk kadar parlatma işlemine tabi tutulmuştur ve kaplamaların hepsi Şekil 3.9’da gösterilen bu yüzey üzerine yapılmıştır. Yüzey üzerinde ortalama genel olarak mikron altı çizikler mevcuttur.



Şekil 3.9. Kaplamalarda kullanılan AISI 430 çelik yüzeyin kaplama öncesi optik mikroskop görüntüsü

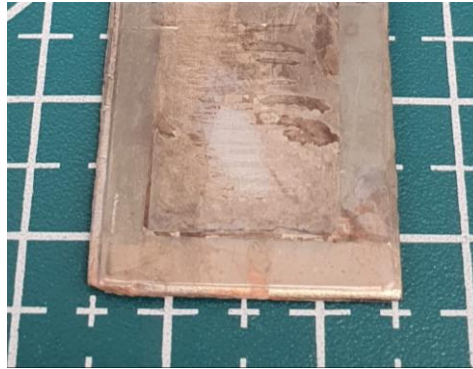
3.5. Çelik Üzerine Yığın Kaplama Prosesleri

Bu kısma kadar elektrokimyasal yöntemler ile sistemin elektriksel tepki özelliklerinin çalışması dönüşümlü voltametre ve kronoamperometre ile yapılmış kaplanacak olan çelik yüzey belirlenmiştir. Aşağıdaki Tablo 3.3’de verilen kaplama çözeltileri ile denemelere başlanmıştır. Çalışma optimizasyonu süresince farklı güç kaynaklarını aynı anda çalıştırmak sureti ile 96 farklı kaplama çalışması yapılmış ve optimum sonuçlar için elde edilen sonuçlar ve şartlar aşağıdaki paragraflar da sunulacağı üzere elde edilmiştir.

Tablo 3.3. Çelik üzerine kaplama çalışmaları sırasında kullanılan çözeltilerin formülasyonları.

Kod	Çözelti Formülasyonu
A	0.2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünmüş molar oranda 1:2 oranında ChCl : EG, DES Çözeltisi
B	0.2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünmüş molar oranda 1:4 oranında ChCl : EG, DES Çözeltisi
C	0.1M AgCl çözünmüş molar oranda 1:2 oranında ChCl : EG, DES Çözeltisi

Yapılan çalışmalarda A, B ve C olarak formülasyonu verilmiş çözeltilerden bir kısmı direk olarak bir kısmı karışık olarak kullanılmış olup çalışma boyunca detaylandırılacaktır. Çözeltilerin fiziksel özelliklerinin incelemesi kısmında 1:2 ve 1:4 olarak molar oran karışmış ChCl: EG derin ötektik çözeltilerin özellikleri ölçülmüş ve 1ChCl: 4EG derin ötektik sisteminin 1ChCl: 2EG içeren sistem ile karşılaştırıldığında daha düşük viskozite ve iletkenlik sonuçları ortaya çıkardığını kısmi sebepleri ile tartışmıştık. Bu nedenle çalışmalara doğrudan AISI 430 çeliği üzerine bakır kaplaması başarısını ölçmek için sadece 0.2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözünmüş derin ötektik sistemlerinden başladık ve düşük viskozite ve iyi iletkenlik sonuçları sebebi ile ilk olarak B çözeltisinden bakır kaplamayı denedik. İlk basamakta bakır kaplaması çalışmasının temel sebebi nihai alaşım kaplamada %25 in altında Ag amaçlandığından ve bakır kaplamasının oldukça problemli bir süreç olmasından kaynaklanmaktadır. Bakır farklı çalışmalarda derin ötektik sistemlerde çalışılmış ve 5 mikron kalınlık üzerine çıkıldığında soyulma sorunu yani yüzeye yapışmama sorunu ile ortaya çıkan bir kaplama metalidir. Kullanılan altlık kaplanacak metalin saf nikel olması durumunda bu sorun ortaya çıkmaz sadece farklı element ve faz oluşumları içeren çelik uygulamalarında bu sorun ortaya çıkmaktadır bunun sebebi de bakırın belirli fazlara iyi yapışıp diğer fazlara iyi yapışmaması olduğunu açıklamış ve bu durumu tartışma bulgular kısmının giriş paragraflarında detaylı bir şekilde açıklanmıştı. Gerek Pals elektrokimyasal kaplama denemelerinde gerek doğrudan akım elektrokimyasal kaplama denemelerinde kaplama sonrası bakır kaplı alınan yüzeyin su altında daha herhangi bir fırça temizlemesi yapılmadan yüzeyden kalktığı tespit edilmiş ve Şekil 3.10'de sunulan yüzeye benzer yüzeyler ortaya çıkmıştır. Tüm kaplama su altında düşük su basıncında bile yüzeyden ayrılmakta ve kaplama başarısızlık ile sonuçlanmaktaydı.



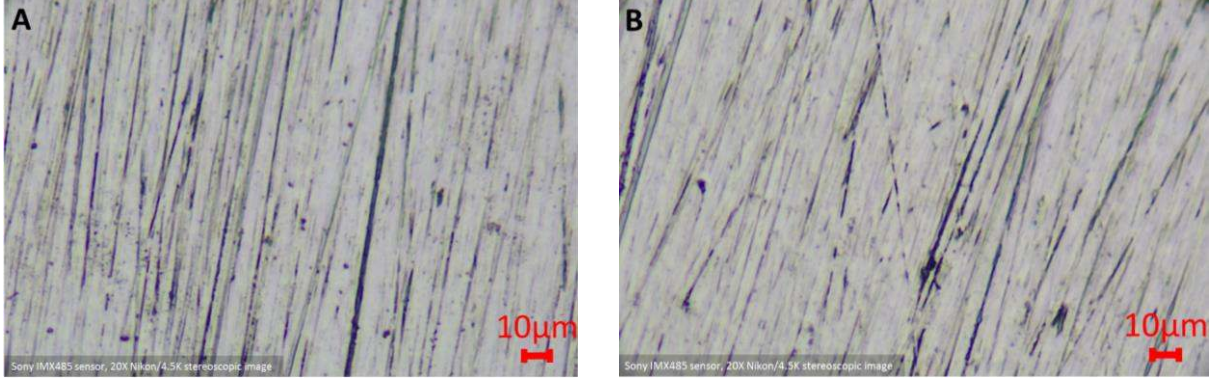
Şekil 3.10. Bakır kaplaması (Pals) altlık yüzey görüntüsü.

Bakır kaplaması denemelerinde kaplanan bakır yüzeyin ayrılması ile dikdörtgen kaplama alanı izi olan altlık yüzey görüntüsü alınmıştır. Pals kaplamadan çıkarıldığında ortalama 15 µm kalınlığında Cu kaplı yüzey su püskürtülerek temizleme işlemi sırasında ayrılmıştır. Bakırın yüzeye yapışması için yüzey sırası ile Tablo 3.4’de verilen işlemlerden geçirilerek kaplama denemeleri gerçekleştirilmiştir ve verilen her işlem üç kere tekrar edilmiştir.

Tablo 3.4. Bakır kaplamasının altlık yüzeye yapışma problemini çözmek için uygulanan adımlar

Uygulanan Ön Proses	Uygulama Süresi ve Şartları
%30 HCl çözeltisinde 1 dk’lık temizleme işlemi.	Oda sıcaklığında uygulanmıştır.
1ChCl: 2EG DES çözeltisine pals anodik çözündürme işlemi.	40 °C sıcaklıkta -1V, 1 dk süresince uygulanmıştır.
Derişik bakır sülfat çözeltisinde çeliğin rengi değişinceye (100-300 nm kaplama kalınlığı) kadar 120 sn bakır kaplama işlemi (Gabrielli ve ark. 2004).	30 °C sıcaklıkta doğrudan akım güç kaynağı ile 20 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir.
Nikel iyonu içeren çözelti içinde 180-240 sn nikel kaplama işlemi (Agboola ve ark., 2012).	Oda sıcaklığında -800 mV katodik akımda gerçekleştirilmiştir.
Kaplama banyosuna nikotinic asit, benzoatonyum klorür, borik asit gibi katkı kimyasallarının eklenmesi (Alesary ve ark., 2019)	İleriki paragraflar da veirlecek olan kaplama banyosu şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Kaplama başlangıcında karşılaşılan yapışma sorunu için uygulanan işlemlerden asit ile temizleme, Pals anodik çözündürme, bakır sülfat içinde ilk tabaka bakır kaplaması, kaplama banyosuna farklı kimyasalların katılması işlemlerinin hiçbirinde başarıya ulaşılamamış ancak sadece temel nikel kaplaması yapıldığı zaman kaplama yapışması sağlanabilmiştir ve bu kaplama yaklaşık 3dk sürdürülür. AISI 430 çeliği üzerinde 100 nm altında kalınlıkta nikel kaplaması elde edilmektedir ve bu şekilde bakır ve bakır gümüş kaplamaları 30 µm ve üstü kalınlıklarda 3-5 saat arası kaplama süreleri ile elde edilmektedir.

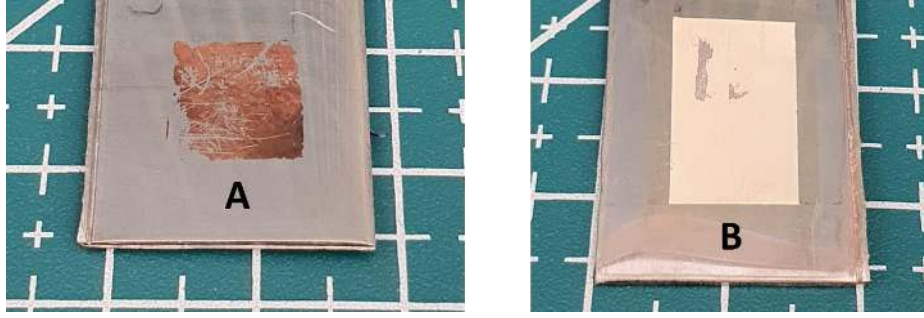


Şekil 3.11. AISI 430 yüzeyi Nikel kaplama görüntü karşılaştırılması. A: 3 dk nikel kaplanmış AISI 430 yüzeyi, B: kaplama yapılmamış AISI 430 yüzeyi

Şekil 3.11 kaplama öncesi ve sonrası durumlar için AISI 430 çelik yüzey resimlerini göstermektedir. Burada uygulandığı gibi kısa süreli ön işlemler yeşil kimya çözücülerini proseslerde yüzey aktivasyonu olarak adlandırılmakta gerek asit ile temizleme gerek nm kalınlığında başlangıç tabaka oluşturma işlemleri için sıklıkla kullanılmaktadır.

3.6. Büyük Yüzey Pals Elektrokimyasal Kaplama Şartlarının Optimizasyonu

Materyal metot kısmında Pals kaplama detaylı şekilde açıklanmış olup Pals kaplama genelde daha düşük tanecik elde etmek veya sistemdeki iyon transferinin yavaş olduğu durumlarda kaplama sırasında sisteme milisaniye ölçüsünde sıfır amper akım vererek kaplanacak iyonların kaplanması planlanan metal yüzeyinde oluşacak çift katman tabakasına yerleşmesi için zaman tanımaktadır. Pals sistemin bir diğer avantajı sisteme kısa süre negatif amper uygulayarak kaplanmış olan yüzeydeki kaplanan metalin tekrar yükseltgenmesini sağlayarak (yükseltgenme genellikle ilk olarak çıkıntı sıvri kaplanmış kısımlarda akım yoğunluğu oluşacağından bu bölgelerde meydana gelir) pürüzlülük seviyesini azalmasını sağlar. Yürütülen araştırmada önce tablo 3.5 de verilen değerler de PED (Pals elektrokimyasal kaplama) tekniği uygulanmış ancak bu teknik gümüş iyonunun sisteme katıldığı çözelti durumunda (hacimce %1 C çözeltisi içeren A çözeltisi, bkz. 3.3) kaplama veriminde Şekil 3.12 (A) de gösterildiği gibi ciddi oranda düşüşe neden olmuştur.



Şekil 3.12. PED ve PRED sistemi kaplama görüntüleri. A: PED sistemi ile kaplamayı, B: PRED sistemi ile kaplanan numune

Tablo 3.5. PED tekniğinde uygulanan değerler

T_{on} / ms	T_{off} / ms	D.C.	Frekans / Hz	$I_p / mA.cm^{-2}$	I_{av} / mA
50	1	0,98	19,61	5	4,55
20	1	0,95	47,62	6	5,45
10	1	0,91	90,91	5	4,55

Tablo 3.6. PRED tekniğinde uygulanan değerler

I_c / mA	T_c / ms	I_a / mA	T_a	D.C.	I_{av}	K.y.o	A.y.o	T.k.y.y
9	1000	9	10	0,99	9	100	0,010	0,990

Ardından PRED (ters akım Pals elektrokimyasal kaplama) tekniği uygulanmış ve Tablo 3.6’da verilen değerler için çalışılmış yüzey pürüzlülüğü giderilmiş ancak PRED pals tekniğinde de sorun daha farklı ilerlemiş ve Şekil 3.12 (B) de gösterildiği gibi %90 gümüş ağırlıklı kaplama elde edilebilmiştir. Bu durum açıkça şunu göstermektedir ki Ag^+ iyonu Cu^{+2} iyonunu ile kıyaslandığında metal yüzeyinde oluşan çift katman tabakasında baskın olan iyonudur ki bu durumu molar olarak değerlendirdiğimizde Tablo 3.3’de verilen hacimce %1 C çözeltisi içeren A çözeltisi hazırlandığında gümüşün molaritesi yaklaşık 200 kat daha azdır bu nedenle çalışma elektrotunda herhangi bir potansiyel denge değişikliğinde gümüş iyonları baskın olarak elektrot çift katman tabakasına yerleşmektedir.

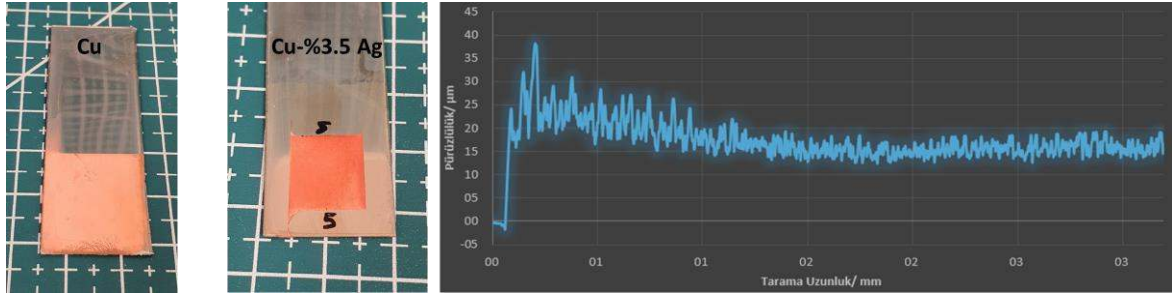
3.7. Büyük Yüzey DC Elektrokimyasal Kaplama Şartlarının Optimizasyonu

Doğru akım kaynağı ile yapılan çalışmalarda istenilen özellik ve niteliklerde kaplamalar hem sadece Tablo 3.3’de formülasyonları verilen A çözeltisinden saf bakır kaplama olarak hem de hacimce %1 C çözeltisi içeren A çözeltisi ile oluşturulan DES içinde Cu-Ag alaşımı olarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal kaplama sırasındaki şartlar Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7. Doğru akım güç kaynağı ile yapılan elektrokimyasal kaplama banyolarının özellikleri

DES Çözeltisi	Karıştırma / rpm	Sıcaklık/ °C	Akım/ mA
A (bkz. Tablo3.3)	200	55	5
%1 v/v C içeren A (bkz. 3.3)	200	55	6

Elde edilen kaplamaların fotoğrafları ve yüzey kalınlığı profilleri Şekil 3.13’de verilmiştir. Kaplama kalınlıkları çalışma boyunca 10 µm ve üstü olarak seçilmiştir çünkü daha önceki paragraflarda belirtildiği üzere herhangi bir metalin yapışma sorunun çözülmesi demek kaplanacak metalin kalın kaplanabilmesi anlamına gelmektedir. Gerçek medikal uygulamalar da bu kalınlık birkaç mikron olarak kullanılabilecektir.



Şekil 3.13. Saf Cu ve Cu-Ag alaşımı elde edilmiş kaplamaların fotoğrafı

3.8. DC Kaplama Sonuçlarının SEM-EDS Analizi

Cu elementinin yalnız olarak ve Cu-Ag elementlerinin alaşım olarak elektrokimyasal kaplamasının başarılmasının ardından kontrol grubu kaplanmamış çelik ile 6 farklı

kaplamadan 3'er örnek çözelti hazırlanmıştır. Çözelti şartları tüm örnekler için 55 °C sıcaklık 200 rpm karıştırma hızında 5 saat kaplama süresi olup diğer şartlar Tablo 3.8'de verilmiştir.

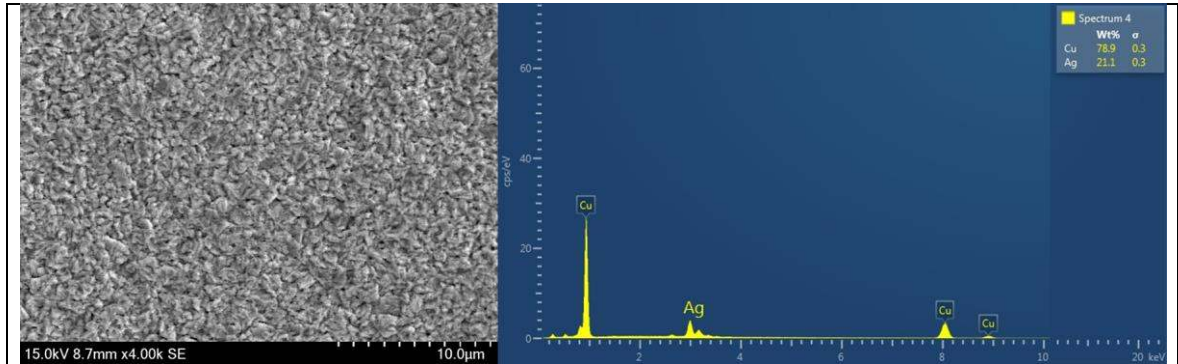
Tablo 3.8. Antibakteriyel için ön karakterizasyonu tamamlanmış elektrokimyasal Cu ve Cu-Ag kaplamaların çalışma şartları ve içerdikleri Ag oranları

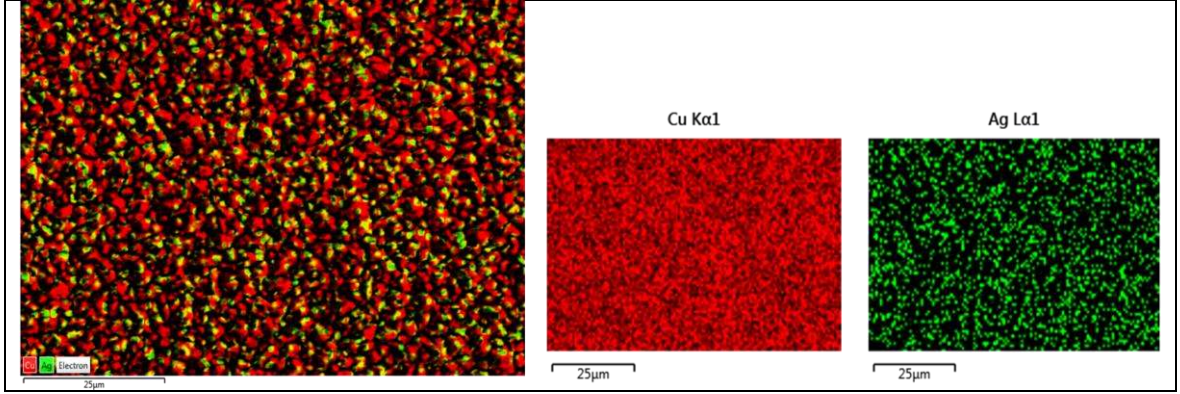
Kod	DES Çözeltisi	Akım/ mA.cm ⁻²	Ag %w.t
YD1	%1 v/v C içeren A DES çözeltisi (bkz.Tablo 3.3)	6,7	21
YD15	%1 v/v C içeren A DES çözeltisi (bkz.Tablo 3.3)	6,5	16
YD16	%1 v/v C içeren A DES çözeltisi (bkz.Tablo 3.3)	6,1	2

Verilen kaplama şartlarından görüldüğü üzere akımın %7 ile %11 arasında kademeli artışı ile nihai elektrokimyasal kaplama elde edilmiş yüzeyde ki Ag oranının da kademeli artış sağlanabilmektedir. Aşağıdaki paragraflarda kaplanan örneklerin SEM-EDS tekniği ile detaylı yüzey karakterizasyonu ve elemental dağılım oran ve grafikleri incelenecektir.

YD1 Yüzey Karakterizasyonu

Bu örnek Tablo 3.3'de verilen A ve C çözeltilerinin %1 v/v C içeren A karışımı ile elde edilen DES çözeltisinden Tablo 3.8'de YD1 için belirtilen şartlarda elde edilmiş olup Şekil 3.14'de SEM sonucu verilmiştir.



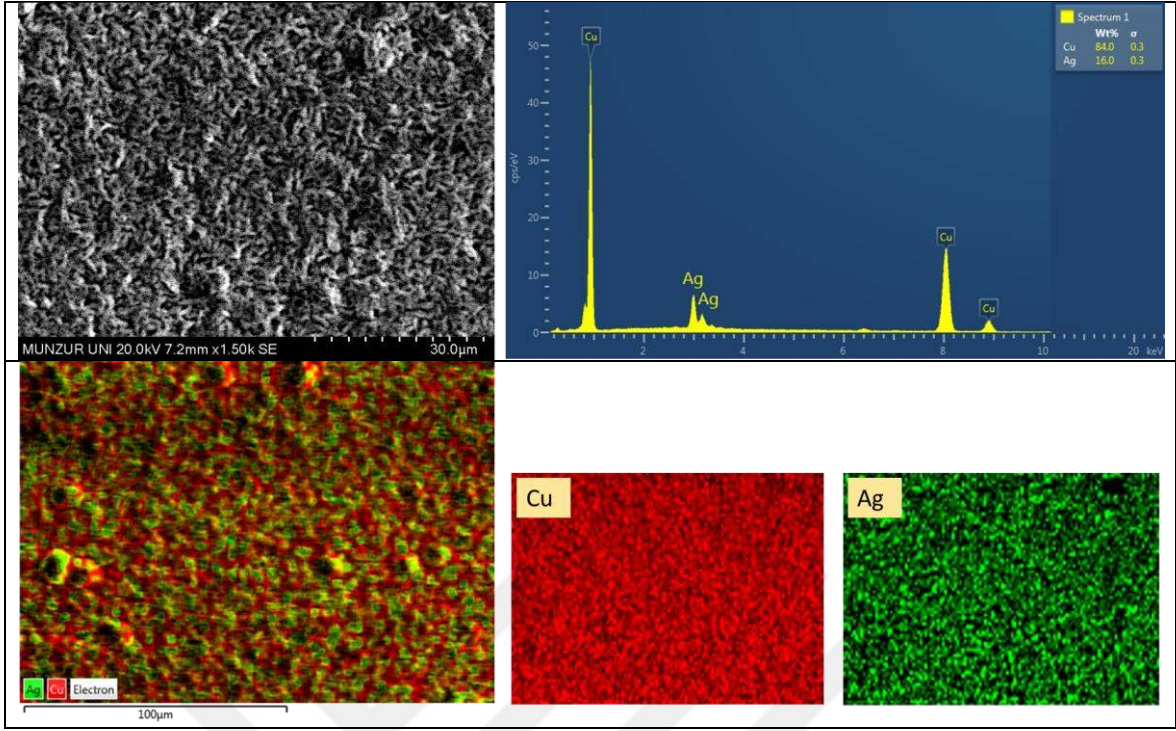


Şekil 3.14. DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin(%21Ag) SEM-EDS görüntüsü. Tablo 3.3’de sunulan %1 v/v C içeren A karışımı ile elde edilen DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin SEM-EDS haritası

Elde edilen SEM-EDS sonuçları incelendiğinde yapıda taneciklerin ortalama 1-2 µm boyutunda olduğu %21 Ag olduğu ve EDS haritalandırması sonuçlarında ise Cu ve Ag kaplamanın eşit olarak dağıldığı kaplama yüzeyi elde edildiği doğrulanmıştır.

YD15 Yüzey Karakterizasyonu

Bu örnek Tablo 3.3’de verilen A ve C çözeltilerinin %1 v/v C içeren A karışımı ile elde edilen DES çözeltisinden Tablo 3.8’de YD15 için belirtilen şartlarda elde edilmiş olup Şekil 3.15’de SEM-EDS sonucu verilmiştir.

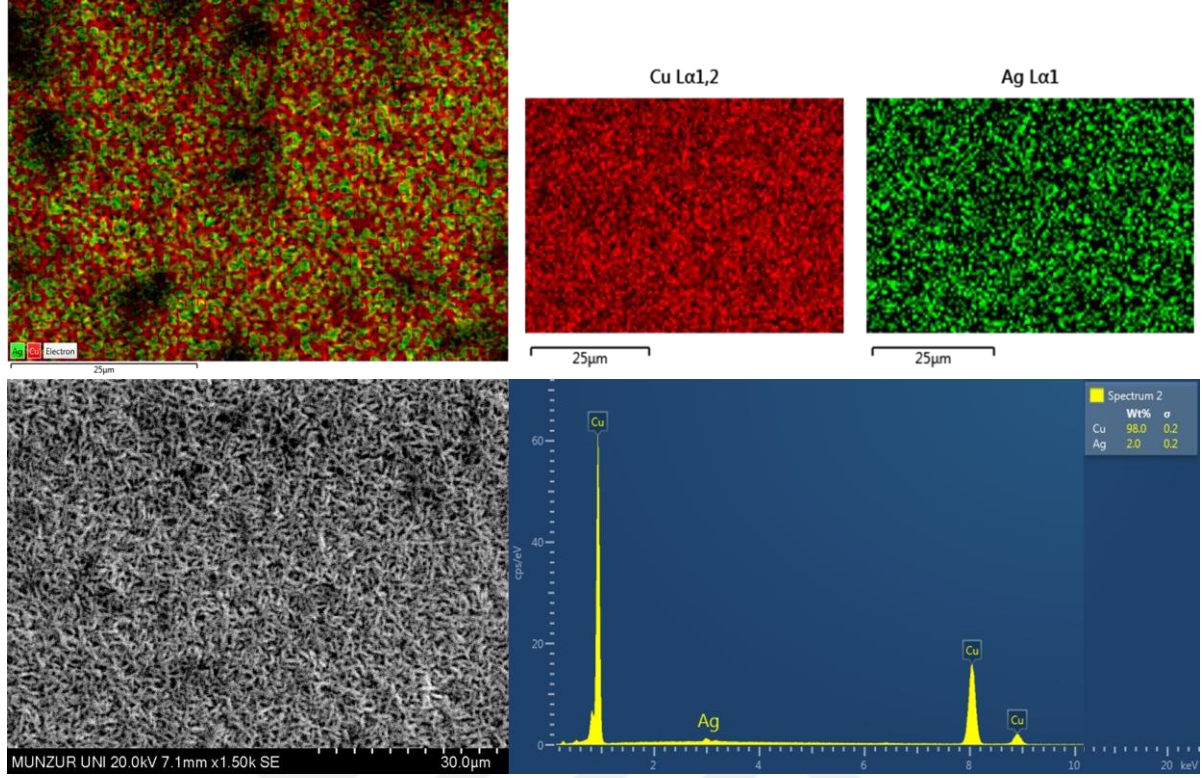


Şekil 3.15. DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin (%16 Ag) SEM-EDS görüntüsü. Tablo 3.3’de sunulan %1 v/v C içeren A karışımı ile elde edilen DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin SEM-EDS ve Ag dağılımı için yüzeyin EDS haritası

Elde edilen SEM-EDS sonuçları incelendiğinde yapıda taneciklerin ortalama 1 μm boyutunda olduğu %16 Ag olduğu ve EDS haritalandırması sonuçlarında ise Cu ve Ag kaplamanın eşit olarak dağıldığı kaplama yüzeyi elde edildiği doğrulanmıştır.

YD16 Yüzey Karakterizasyonu

Bu örnek Tablo 3.3’de verilen A ve C çözeltilerinin %1 v/v C içeren A karışımı ile elde edilen DES çözeltisinden Tablo 3.8’de YD16 için belirtilen şartlarda elde edilmiş olup Şekil 3.16’de SEM-EDS sonucu verilmiştir.



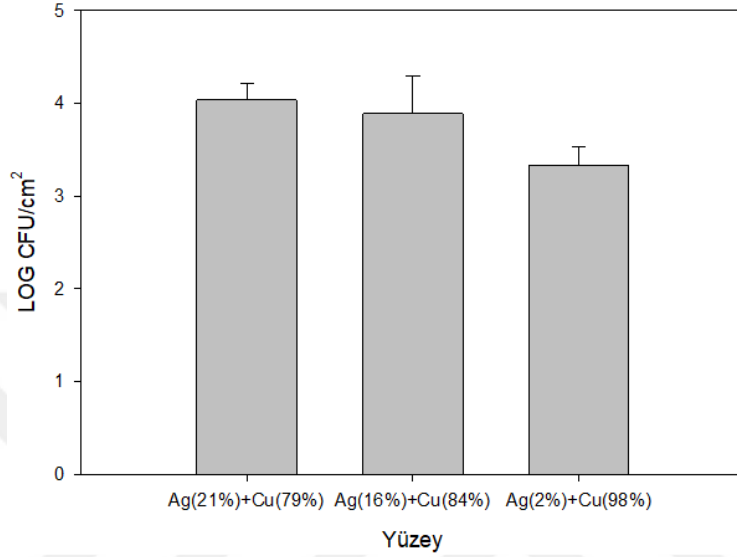
Şekil 3.16. DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin (%2 Ag) SEM-EDS görüntüsü. Tablo 3.3’de sunulan %1 v/v C içeren A karışımı ile elde edilen DES içinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda elde edilen yüzeyin SEM-EDS ve Ag dağılımı için yüzeyin EDS haritası

Elde edilen SEM-EDS sonuçları incelendiğinde 3-7 μm taneciklenme görülen yapının %2 Ag içerdiği ve EDS haritalandırması sonuçlarında ise Cu ve Ag kaplamanın eşit olarak dağıldığı kaplama yüzeyinin elde edildiği doğrulanmıştır.

3.9. Hazırlanan Yüzeylerin Antibakteriyel Davranışı

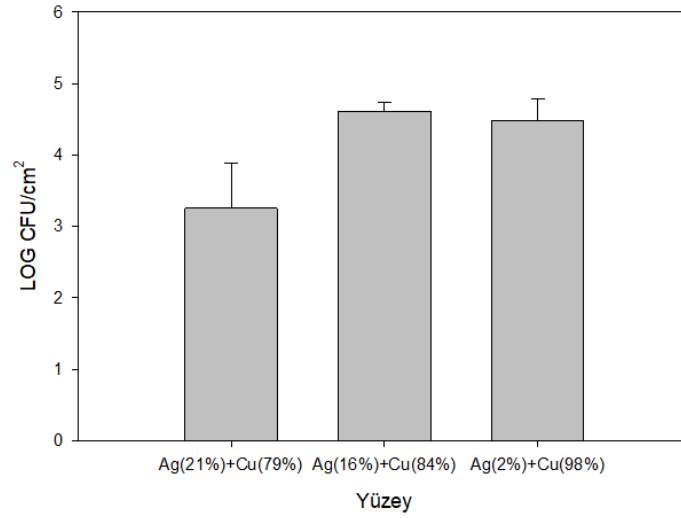
Bu çalışmada Salmonella bakterisi için elde edilen sonuçlar Şekil 3.17..17’de verilmiştir. Salmonella bakterisinin konsantrasyonu en fazla azalma Ag (21%) + Cu (79%) yüzeyde olmuştur. Gümüş oranı azaldıkça Salmonella bakterisinin konsantrasyonundaki azalma da azalmıştır. Malachova ve ark. (2011) çalışmalarında Ag-MMT (montmorillonites) ve Cu-MMT karışımının Escherichia coli, bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesini test etmişlerdir. Bu çalışmada Ag-MMT karışımının antibakteriyel etkisinin Cu-MMT karışımından çok daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Benzer şekilde daha yakın zamandaki bir çalışmada Ag nanopartiküllerin antibakteriyel etkisinin Cu nanopartiküllerden daha

yüksek olduğu bulunmuştur (Jafari ve ark., 2015). Diğer bir çalışmada ise elmas benzeri karbon kaplanmış polietilen yüzeylerin antibakteriyel etkisinin artırılması amacı ile yüzeylerine Ag ve Cu emdirilmiş ve Ag emdirilmiş yüzeylerin antibakteriyel etkisinin daha fazla olduğu rapor edilmiştir (Harrasser ve ark., 2016).



Şekil 3.17. Kaplama yüzeylerindeki *Salmonella* bakterisinin iki saat sonraki azalım miktarı (LOG CFU/cm²)

Bu çalışmada kullanılan yüzeylerdeki *Listeria monocytogenes* konsantrasyonunun değişimi Şekil 3.18’de verilmiştir. *Salmonella* bakterisinin aksine gümüş oranı yükseldikçe yüzeyin *Listeria monocytogenes* bakterisine karşı antibakteriyel etkisi azalmıştır. Jafari ve ark. (2015) yaptığı çalışmada Ag ve Cu nanopartiküllerin antibakteriyel etkisinin gram-pozitif bakteri olan *Staphylococcus aureus* bakterisinin üzerine daha az olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmadaki farklılıkta *L. monocytogenes*’in gram pozitif olmasından kaynaklanmış olabilir. Ayrıca iki bakteri için Ag ve Cu nanopartiküllerin minimum inhibisyon konsantrasyonu değerleri farklılık göstermektedir. Bu farklılıkta sonuçlardaki bu farklılığa yol açmış olabilir. Örneğin, bir çalışmada *L. monocytogenes* ve *Salmonella* için Ag nanopartiküllerin minimum inhibisyon konsantrasyon değerleri 6,25 ve 3,12 µg/ml olarak rapor edilmiştir (Zarei ve ark., 2014).



Şekil 3.18. Kaplama yüzeylerindeki *Listeria monocytogenes* bakterisinin iki saat sonraki azalım miktarı (LOG CFU/cm²)

Birçok çalışmada, Ag ve Cu yüzeyin hücre ile temas etmesi sonucu hücre zarına büyük zarar verdiği ve hücrelerin bu zarardan sonra Ag ve Cu iyonlarının karşı daha duyarlı hale geldikleri rapor edilmiştir (Molteni ve ark. 2010; Mathews ve ark. 2013; Selvamani ve ark., 2020). Ag ve Cu nanopartiküllerin antibakteriyel etkisi nanopartiküllerin boyutu, şekli ve yüzey yükü ile de ilgilidir (Rtimi ve ark., 2019). Yapılan bir çalışmada Ag nanopartiküllerin boyutu 1-10 nm arasında olduğunda, bakteri hücre duvarına yapışmasının daha kolay olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan yüzeylerdeki nanopartiküller boyutları daha yüksek olmasından kaynaklı olarak daha az antibakteriyel etki göstermiş olabilir. Başka bir çalışmada düz tabaka şeklindeki Cu nanopartiküller *Bacillus subtilis* (gram-pozitif) hücre membranına daha fazla zarar verirken, küre şeklindeki Cu nanopartiküllerin de *E. coli* (gram-negatif) hücresinin membranına daha fazla zarar verdiği rapor edilmiştir (Laha ve ark., 2014). Ayrıca Ag ve Cu yüzeylerin antibakteriyel etkisi inkübasyon zamanı ve hücre içerisine Ag ve Cu iyonlarının geçişi ile doğrudan ilişkilidir (Tamayo ve ark. 2014). Selvamani ve ark. (2020) bakır yüzeylerdeki *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerinin konsantrasyonunda 80 dakika sonra yaklaşık 3-4,5 log CFU/ml azalma rapor etmişlerdir. Benzer sonuçlar bu çalışmada da görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada her bir bakterinin suşlarının karışımı kullanıldığı için, bu kullanılan suşlardan herhangi biri daha fazla direnç göstermiş olabilir. Zhu ve ark. (2012) yılında yaptıkları çalışmada bakırın 4 farklı *Salmonella* suşu için minimum inhibisyon konsantrasyonun farklı olduğunu rapor etmişlerdir. Bununla birlikte birçok çalışmada bakterilerin metal yüzeyler ile 3D etkileşimi incelenmiştir bir diğer deyişle örneğin 200 nm'lik bir gümüş nano parçacık bakteri çeperine

doğrudan nüfus ederek redoks reaksiyonlarını daha hızlı indüklemektedir ancak yürüttüğümüz çalışmada kullandığımız yüzeyler bakteri ile daha çok 2D etkileşime girmekte ve bu etkileşim alanı kaybına rağmen iyi sonuçlar elde edilmiştir.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma boyunca belirtildiği gibi bakteri direncine karşı dayanıklı alaşım sistemlerinin üretilmesi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Elde edilen sonuç kadar üretim yönteminin fizibilite ve çevresel etkiler açısından değerlendirilmesi son yıllarda artan denetleme mekanizmaları sebebi ile önem arz etmektedir. Milenyum öncesini baz aldığımız da alaşım kaplama üreten bir firma kurmak ve bunu işletmek için gereken izin ve ruhsatlar ve üretilen ürünlerin uluslararası ticaret ağına yerleştirilmesi konuları hukuksal açıdan çok zahmeli değildi. Ancak son 15 yıldır nisbi ve 2015 yılından sonra da elektrokimyasal kaplama hücrelerini oluşturan kimyasallar, kullanılan asit türleri, reaksiyonlar sırasında açığa çıkan gazlar, kaplamanın hangi ortamda yapıldığı gibi şartlar Avrupa birliği REACH (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması), Birleşik Devletler ve Japonya'nın kontrolü altında olan OSHA (İş Güvenliği ve Sağlığı İdaresi) ve yine Birleşik Devletler tarafından yönetilen EPA (Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu) gibi ciddi kurumlarca denetlenmekte ve lisans iptalleri ticaret dolaşım izninin durdurulması gibi sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Bu denetlemelerin sıklaşmasına örnek vermek istersek; örneğin bir kurum insan sağlığına pozitif katkı amacı ile protezler üretmekte ve bu protezleri toksik asit çözeltileri içinde meydana getirmektedir ancak yine aynı kurum kullandığı asitler atmosfer ve doğaya ciddi olarak negatif anlamda zarar vermektedir. Bu benzeri durumlar artık çok daha fazla denetim altına girmiştir.

Bu gibi kritik noktalardan yola çıkarak hedeflediğimiz alaşım kaplamalarını yeşil kimya çözücülerini olduğu literatür tarafından da kabul görmüş çözeltiler içinde gerçekleştirirken fizibilite gibi etkileri de gözetmektedir. Elde edilen sonuçlar üretim prosesi açısından değerlendirildiğinde yeşil kimya çözücülerini derin ötektik sıvılar içinde gerçekleştirildiğinden çalışma amacının ilk ayağını desteklemektedir. Elde edilen sonuçların performansı açısından inceleme yapıldığından oldukça kalın (20 um ve üzerinde) bakır alaşımı kaplamaları kaplanması oldukça zor olan çelik yüzeylerde başarılmıştır. Elde edilen sonuçlar antibakteriyel açıdan incelendiğinde her ne kadar patent çıktısı kalitesinde olmasada literatür örnekleri ile kıyaslanabilir kalitede olduğu görülmektedir. İleride yürütülecek çalışmalar da farklı derin ötektik sistemler ile birlikte nadir toprak elementlerinin alaşım içerisine entegrasyonu üzerine çalışmalar yürütülebilir ve buna ek olarak bakteri çeşitliliği artırılarak daha kapsamlı sonuçlar elde edilebilir

KAYNAKLAR

- Abbott, A. P. and McKenzie, K. J.,** 2006. Physical chemistry chemical physics : *PCCP*, 8: 4265-4279.
- Abbott, A. P. Harris, R. C. Hsieh, Y.-T. Ryder K. S. and Sun., I.-W.,** 2014. Physical chemistry chemical physics : *PCCP*, 16: 14675-14681.
- Abbott, A. P., Ahmed, E. I., Prasad, K., Qader, I. B., & Ryder, K. S.,** 2017. Liquid pharmaceuticals formulation by eutectic formation. *Fluid Phase Equilibria*, 448: 2-8.
- Abbott, A. P., Barron, J. C., & Ryder, K. S.,** 2009. Electrolytic deposition of Zn coatings from ionic liquids based on choline chloride. *Transactions of the IMF*, 87(4): 201-207.
- Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S., & Wilson, D.,** 2007. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Chemistry–A European Journal*, 13(22): 6495-6501.
- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K.,** 2004. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29): 9142-9147.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K.,** 2003. Tambyrajah V Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem Commun*, 10: 70-71.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K.,** 2004. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chemistry–A European Journal*, 10(15): 3769-3774.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K.,** 2004. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chemistry–A European Journal*, 10(15): 3769-3774.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V.,** 2001. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains Electronic supplementary information (ESI) available: plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2: 1). See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b106357j>. *Chemical Communications*, 19: 2010-2011.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V.,** 2003. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical communications*, 1: 70-71.

- Abbott, A. P., Capper, G., McKenzie, K. J., & Ryder, K. S., 2007.** Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599(2): 288-294.
- Abbott, A. P., Capper, G., Swain, B. G., & Wheeler, D. A., 2005.** Electropolishing of stainless steel in an ionic liquid. *Transactions of the IMF*, 83(1): 51-53.
- Abbott, A. P., El Ttaib, K., Frisch, G., Ryder, K. S., & Weston, D., 2012.** The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(7): 2443-2449.
- Abbott, A. P., El Ttaib, K., Ryder, K. S., & Smith, E. L., 2008.** Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the IMF*, 86(4): 234-240.
- Abbott, A. P., Frisch, G., Hartley, J., Karim, W. O., & Ryder, K. S., 2015.** Anodic dissolution of metals in ionic liquids. *Progress in natural science: Materials international*, 25(6): 595-602.
- Abbott, A. P., Harris, R. C., Hsieh, Y. T., Ryder, K. S., & Sun, I. W., 2014.** Aluminium electrodeposition under ambient conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(28): 14675-14681.20051.
- Adelkhani, H., & Arshadi, M. R., 2009.** Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2): 234-237.
- Agboola, O., Sadiku, R. E., & Biotidara, O. F., 2012.** The properties and the effect of operating parameters on nickel plating. *International Journal of the Physical Sciences*, 7(3): 349-360.
- Agency UEP.** <http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/copper-alloy-products.htm>.2008.
- Aleman, A., Malkowsky, I., Vagt, U., Maase, M., & O'Meara, M., 2010.** Recent developments in the field of aluminum deposition using ionic liquids. *Plat. Surf. Finish*, 97: 34-37.
- Alesary, H. F., Cihangir, S., Ballantyne, A. D., Harris, R. C., Weston, D. P., Abbott, A. P., & Ryder, K. S., 2019.** Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*, 304: 118-130.
- Al-Salman, R., El Abedin, S. Z., & Endres, F., 2008.** Electrodeposition of Ge, Si and Si x Ge 1- x from an air-and water-stable ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(31): 4650-4657.
- Ansari, A., Pervez, S., Javed, U., Abro, M. I., Nawaz, M. A., Qader, S. A. U., & Aman, A., 2018.** Characterization and interplay of bacteriocin and exopolysaccharide-mediated silver nanoparticles as an antibacterial agent. *International journal of biological macromolecules*, 115, 643-650.

- Babycos C.**,1993. A prospective randomized trial comparing the silver-impregnated cuff with the bedside tunneled subclavian catheter. *J Parenter Enteral Nutr*, 17: 61–63.
- Bahmani-Oskooee, M., Nedjad, S. H., Samadi, A., & Kozeschnik, E.**, 2017. Cu-bearing, martensitic stainless steels for applications in biological environments. *Materials & Design*, 130: 442-451.
- Bakkar, A., & Neubert, V.**, 2007. Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: from corrosion to successful plating. *Electrochemistry Communications*, 9(9): 2428-2435.
- Balusamy, B., Kandhasamy, Y. G., Senthamizhan, A., Chandrasekaran, G., Subramanian, M. S., & Kumaravel, T. S.**, 2012. Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles. *Journal of Rare Earths*, 30(12): 1298-1302.
- Bard, A. J., and Faulkner, L. R.**, 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., vol. 38, ch. 2, p. 53, New York.
- Bard, A. J., and Faulkner, L. R.**, 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., vol. 1, p. 23, New York.
- Bekmurzayeva A, Duncanson WJ, Azevedo HS, Kanayeva D.**, 2018. Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2018 Dec 1;93:1073-1089. doi: 10.1016/j.msec.2018.08.049. Epub Aug 24. PMID: 30274039.
- Berger, T. J., Spadaro, J. A., Chapin, S. E., & Becker, R. O.**, 1976. Electrically generated silver ions: quantitative effects on bacterial and mammalian cells. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 9(2), 357-358.
- Berger, T.J., Spadaro, J.A., Chapin, S.E., Becker, R.O.**, 1976. Electrically generated silver ions: Quantitative effects on bacterial and mammalian cells. *Antimicrob Agents Chemother*, 9: 357.
- Bockris, J. O. M., & Reddy, A. K. N.**, 2009. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press New York, 1432 pp.
- Bondarenko, O., Ivask, A., K  inen, A., & Kahru, A.**, 2012. Sub-toxic effects of CuO nanoparticles on bacteria: Kinetics, role of Cu ions and possible mechanisms of action. *Environmental pollution*, 169: 81-89.
- Borisenko, N., Ispas, A., Zschippang, E., Liu, Q., El Abedin, S. Z., Bund, A., & Endres, F.**, 2009. In situ STM and EQCM studies of tantalum electrodeposition from TaF5 in the air-and water-stable ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide. *Electrochimica Acta*, 54(5): 1519-1528.
- Borisenko, N., Zein El Abedin, S., & Endres, F.**, 2006. In situ STM investigation of gold reconstruction and of silicon electrodeposition on Au (111) in the room temperature

ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *The journal of physical chemistry B*, 110(12): 6250-6256.

- Bragg, W. L.**, 1913. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 89(610): 248-277.
- Brooks, N. R., Schaltin, S., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Binnemans, K., & Fransaer, J.**, 2011. Copper (I)-Containing Ionic Liquids for High-Rate Electrodeposition. *Chemistry–A European Journal*, 17(18): 5054-5059.
- Bunaciu, A. A., UdriŞtioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y.**, 2015. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4): 289-299.
- Butler, J. N.**, LEI. Reference electrodes in aprotic organic solvents. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, 7: 77.
- Campoccia, D., Montanaro, L., & Arciola, C. R.** (2013). A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces. *Biomaterials*, 34(34): 8533-8554.
- Campoccia, D., Montanaro, L., & Arciola, C. R.**, 2013. A review of the clinical implications of anti-infective biomaterials and infection-resistant surfaces. *Biomaterials*, 34(33): 8018-8029.
- Cao, H., Liu, X., Meng, F., & Chu, P. K.**, 2011. Biological actions of silver nanoparticles embedded in titanium controlled by micro-galvanic effects. *Biomaterials*, 32(3): 693-705.
- Cao, H., Qiao, Y., Liu, X., Lu, T., Cui, T., Meng, F., & Chu, P. K.**, 2013. Electron storage mediated dark antibacterial action of bound silver nanoparticles: smaller is not always better. *Acta biomaterialia*, 9(2): 5100-5110.
- Casey, A. L., Adams, D., Karpanen, T. J., Lambert, P. A., Cookson, B. D., Nightingale, P., ... & Elliott, T. S. J.**, 2010. Role of copper in reducing hospital environment contamination. *Journal of Hospital Infection*, 74(1): 72-77.
- Catalano, P. N., Pezzoni, M., Costa, C., Soler, G. J. D. A. A., Bellino, M. G., & Desimone, M. F.**, 2016. Optically transparent silver-loaded mesoporous thin film coating with long-lasting antibacterial activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236: 158-166.
- Chai, H., Guo, L., Wang, X., Fu, Y., Guan, J., Tan, L., ... & Yang, K.**, 2011. Antibacterial effect of 317L stainless steel contained copper in prevention of implant-related infection in vitro and in vivo. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(11): 2525-2535.

- Chan, C. P., Lam, H., & Surya, C.,** 2010. Preparation of Cu₂ZnSnS₄ films by electrodeposition using ionic liquids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2): 207-211.
- Chandrasekar, M. S., & Pushpavanam, M.,** 2008. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, 53(8): 3313-3322.
- Chang, J. K., Chen, S. Y., Tsai, W. T., Deng, M. J., & Sun, I. W.,** 2007. Electrodeposition of aluminum on magnesium alloy in aluminum chloride (AlCl₃)–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) ionic liquid and its corrosion behavior. *Electrochemistry Communications*, 9(7): 1602-1606.
- Cheek, G. T. O’Grady, W. E. El Abedin, S. Z. Moustafa E. M., Endres. F.,** 2008. Journal of The Electrochemical Society, 155: D91-D95.
- Cheh, H. Y.,** 1971. Electrodeposition of gold by pulsed current. *Journal of the Electrochemical Society*, 118(4): 551.
- Chen, J., Xu, B., & Ling, G.,** 2012. Amorphous Al–Mn coating on NdFeB magnets: Electrodeposition from AlCl₃–EMIC–MnCl₂ ionic liquid and its corrosion behavior. *Materials Chemistry and Physics*, 134(2-3): 1067-1071.
- Chen, M., Zhang, E., & Zhang, L.,** 2016. Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti–Ag sintered alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 62: 350-360.
- Chen, S., Lo, M., Zhang, J., Dong, J., & Yang, K.,** 2004. Microstructure and antibacterial properties of Cu-contained antibacterial stainless steel. *Acta Metallurgica Sinica(China)*, 40(3): 314-318.
- Chene, O., & Landolt, D.,** 1989. The influence of mass transport on the deposit morphology and the current efficiency in pulse plating of copper. *Journal of applied electrochemistry*, 19(2): 188-194.
- Chopra, I.,** 2007. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern?. *Journal of antimicrobial Chemotherapy*, 59(4), 587-590.
- Ciacotich, N., Din, R. U., Sloth, J. J., Møller, P., & Gram, L.,** 2018. An electroplated copper–silver alloy as antibacterial coating on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 345, 96-104.
- Cihangir, S.,** 2018. Powder Pulse Plating, *Doctoral dissertation*, University of Leicester.
- Crawford, D. E., Wright, L. A., James, S. L., & Abbott, A. P.,** 2016. Efficient continuous synthesis of high purity deep eutectic solvents by twin screw extrusion. *Chemical Communications*, 52(22): 4215-4218.

- Dale, P. J., Samantilleke, A. P., Shivagan, D. D., & Peter, L. M.,** 2007. Synthesis of cadmium and zinc semiconductor compounds from an ionic liquid containing choline chloride and urea. *Thin Solid Films*, 515(15): 5751-5754.
- Despić, A. R., Jovanović, D., & Rakić, T.,** 1976. Kinetics and mechanism of deposition of zinc from zincate in concentrated alkali hydroxide solutions. *Electrochimica Acta*, 21(1): 63-77.
- Detriche, S., Vivegnis, S., Vanhumbeeck, J. F., Felten, A., Louette, P., Renner, F. U., ... & Mekhalif, Z.,** 2. XPS fast depth profile of the native oxide layers on AISI 304, 316 and 430 commercial stainless steels and their evolution with time. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 243, 146970.
- Du, W. L., Niu, S. S., Xu, Y. L., Xu, Z. R., & Fan, C. L.,** 2009. Antibacterial activity of chitosan tripolyphosphate nanoparticles loaded with various metal ions. *Carbohydrate polymers*, 75(3), 385-389.
- Durdu, S., Aktug, S. L., Korkmaz, K., Yalcin, E., & Aktas, S.,** 2018. Fabrication, characterization and in vitro properties of silver-incorporated TiO₂ coatings on titanium by thermal evaporation and micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 352: 600-608.
- Echavarria, A. M., Calderón, J. A., & Bejarano, G.,** 2020. Microstructural and electrochemical properties of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings for medical applications deposited by dc magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154396.
- Eiden, P., Liu, Q., Zein El Abedin, S., Endres, F., & Krossing, I.,** 2009. An experimental and theoretical study of the aluminium species present in mixtures of AlCl₃ with the ionic liquids [BMP] Tf₂N and [EMIm] Tf₂N. *Chemistry–A European Journal*, 15(14): 3426-3434.
- El Abedin, S. Z., Prowald, A., & Endres, F.,** 2012. Fabrication of highly ordered macroporous copper films using template-assisted electrodeposition in an ionic liquid. *Electrochemistry communications*, 18: 70-73.
- El Abedin, S. Z., Saad, A. Y., Farag, H. K., Borisenko, N., Liu, Q. X., & Endres, F.,** 2007. Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air-and water-stable ionic liquid at variable temperatures. *Electrochimica Acta*, 52(8): 2746-2754.
- El Ttaib, K.,** 2011. The electrodeposition of composite materials using deep eutectic solvents *Doctoral dissertation*, University of Leicester. England.
- Endres, F., & El Abedin, S. Z.,** 2006. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical chemistry chemical physics*, 8(18): 2101-2116.
- Endres, F., Abbott, A., & MacFarlane, D. R. (Eds.),** 2017. *Electrodeposition from ionic liquids*. John Wiley & Sons.

- Endres, Z. F.**, 2004. Chem, (Muenchen Ger.) 218: 255 – 283.
- Ersek, R.**, 1984. Silver impregnated porcine xenografts for treatment of meshed autografts. *Ann Plast Surg*, 13: 325–330.
- Fang, Y., Jiang, X., Sun, X. G., & Dai, S.**, 2015. New ionic liquids based on the complexation of dipropyl sulfide and AlCl_3 for electrodeposition of aluminum. *Chemical Communications*, 51(68): 13286-13289.
- Fernandes, J. S., Gentile, P., Pires, R. A., Reis, R. L., & Hatton, P. V.**, 2017. Multifunctional bioactive glass and glass-ceramic biomaterials with antibacterial properties for repair and regeneration of bone tissue. *Acta biomaterialia*, 59: 2-11.
- Ferraris, S., & Spriano, S. J. M. S.**, 2016. Antibacterial titanium surfaces for medical implants. *Materials Science and Engineering: C*, 61: 965-978.
- Ferraris, S., Miola, M., Cochis, A., Azzimonti, B., Rimondini, L., Prenesti, E., & Vernè, E.**, 2017. In situ reduction of antibacterial silver ions to metallic silver nanoparticles on bioactive glasses functionalized with polyphenols. *Applied Surface Science*, 396: 461-470.
- Franklin, N. M., Rogers, N. J., Apte, S. C., Batley, G. E., Gadd, G. E., & Casey, P. S.**, 2007. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO , bulk ZnO , and ZnCl_2 to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility. *Environmental science & technology*, 41(24), 8484-8490.
- Friedel, C., & Crafts, J. M.**, 1877. Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétone, etc. *Compt. rend*, 84: 1392.
- Friedrich, W. Knipping P. and Laue, M.**, 1913. Verl. der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss. 5: 303-322.
- Gabrielli, C., Moçotéguy, P., Perrot, H., & Wiart, R.**, 2004. Mechanism of copper deposition in a sulphate bath containing chlorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572(2): 367-375.
- Gao Y, Masuda Y, Koumoto K.**, 2004. Micropatterning of lanthanum- based oxide thin film on self-assembled monolayers. *J. Colloid Interface Sci.*, 274: 392.
- Gargiulo, N., Cusano, A. M., Causa, F., Caputo, D., & Netti, P. A.**, 2013. Silver-containing mesoporous bioactive glass with improved antibacterial properties. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24(9): 2129-2135.
- Gasparotto, L. H. S., Borisenko, N., Höfft, O., Al-Salman, R., Maus-Friedrichs, W., Bocchi, N., ... & Endres, F.**, 2009. In situ STM studies of Ga electrodeposition from GaCl_3 in the air-and water-stable ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide. *Electrochimica acta*, 55(1): 218-226.

- Giavaresi, G., Torricelli, P., Fornasari, P. M., Giardino, R., Barbucci, R., & Leone, G.,** 2005. Blood vessel formation after soft-tissue implantation of hyaluronan-based hydrogel supplemented with copper ions. *Biomaterials*, 26(16): 3001-3008.
- Golgovici, F., Cojocaru, A., Nedelcu, M., & Visan, T.,** 2009. Voltammetric and impedance studies of electrodeposition of te and its binary compounds with bi and sb using choline chloride-urea based electrolyte. *Chalcogenide Letters*, 6(8): 323 – 333.
- Grischke, J., Eberhard, J., & Stiesch, M.,** 2016. Antimicrobial dental implant functionalization strategies—A systematic review. *Dental Materials Journal*, 35(4): 545-558.
- Gritzner, G., & Kuta, J.,** 1982. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 54(8): 1527-1532.
- Guan, B., Hong, S. H., Schulz, C., & Stanford, N.,** 2020. The Microstructure, Antimicrobial Properties, and Corrosion Resistance of Cu-Bearing Strip Cast Steel. *Advanced Engineering Materials*, 22(3): 1901265.
- Hadidi, M., Bigham, A., Saebnoori, E., Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., Rahmati, S., Alizadeh, Z. M., ... & Rafienia, M.,** 2017. Electrophoretic-deposited hydroxyapatite-copper nanocomposite as an antibacterial coating for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 321: 171-179.
- Han, D., Li, Y., Liu, X., Li, B., Han, Y., Zheng, Y., ... & Wu, S.,** 2020. Rapid bacteria trapping and killing of metal-organic frameworks strengthened photo-responsive hydrogel for rapid tissue repair of bacterial infected wounds. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125194.
- Hardes, J., Streitburger, A., Ahrens, H., Nusselt, T., Gebert, C., Winkelmann, W., ... & Gosheger, G.,** 2007. The influence of elementary silver versus titanium on osteoblasts behaviour in vitro using human osteosarcoma cell lines. *Sarcoma*, 2007.
- Harrasser, N., Jüssen, S., Obermeir, A., Kmeth, R., Stritzker, B., Gollwitzer, H., & Burgkart, R.** 2016. Antibacterial potency of different deposition methods of silver and copper containing diamond-like carbon coated polyethylene. *Biomaterials Research*, 20: 17.
- Hartley, J. M.,** 2013. Ionometallurgy: the processing of metals using ionic liquids ,*Doctoral dissertation*, University of Leicester.
- Hashemi, L., Hosseinifard, M., Amani, V., & Morsali, A.,** 2013. Sonochemical synthesis of two new nano-structured cadmium (II) supramolecular complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23(3): 519-524.
- He, X., Zhang, G., Wang, X., Hang, R., Huang, X., Qin, L., ... & Zhang, X.,** 2017. Biocompatibility, corrosion resistance and antibacterial activity of TiO₂/CuO coating on titanium. *Ceramics International*, 43(18): 16185-16195.

- Heidenau, F., Mittelmeier, W., Detsch, R., Haenle, M., Stenzel, F., Ziegler, G., & Gollwitzer, H.,** 2005. A novel antibacterial titania coating: metal ion toxicity and in vitro surface colonization. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16(10), 883-888.
- Hewett K B, Rosynek M P, Lunsford J H.,** 1997. Effect of CH₄ and CO₂ on the catalytic formation of OH radicals over La₂O₃. *Catal. Lett.*, 45: 125.
- Hillier, J., & Ramberg, E. G.,** 1947. The magnetic electron microscope objective: contour phenomena and the attainment of high resolving power. *Journal of Applied Physics*, 18(1): 48-71.
- Hong, I. T., & Koo, C. H.,** 2005. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 393(1-2): 213-222.
- Howlett, P. C., Brack, N., Hollenkamp, A. F., Forsyth, M., & Macfarlane, D. R.,** 2006. Characterization of the lithium surface in N -methyl- N -alkylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide room-temperature ionic liquid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(3): A595 - A606.
- Hu, C.,** 1988. Therapeutic effects of silver nylon dressings with weak direct current on *Pseudomonas aeruginosa* infected burn wounds. *J Trauma*, 28:1488–1492.
- Hu, G. F.,** 1998. Copper stimulates proliferation of human endothelial cells under culture. *Journal of cellular biochemistry*, 69(3): 326-335.
- Huang, B., Tan, L., Liu, X., Li, J., & Wu, S.,** 2019. A facile fabrication of novel stuff with antibacterial property and osteogenic promotion utilizing red phosphorus and near-infrared light. *Bioactive materials*, 4: 17-21.
- Huang, P., Li, J., Zhang, S., Chen, C., Han, Y., Liu, N., ... & Wang, W.,** 2011. Effects of lanthanum, cerium, and neodymium on the nuclei and mitochondria of hepatocytes: accumulation and oxidative damage. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 31(1): 25-32.
- Hudak, N. S., & Huber, D. L.,** 2012. Size effects in the electrochemical alloying and cycling of electrodeposited aluminum with lithium. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5): A688.
- Ibl, N.,** 1980. Some theoretical aspects of pulse electrolysis. *Surface Technology*, 10(2): 81-104.
- IONMET Internal Report.,** 2010. Private Communication.
- Ispas, A., & Bund, A.,** 2014. Electrodeposition in ionic liquids. *The Electrochemical Society Interface*, 23(1): 47-51.

- Ispas, A., Adolphi, B., Bund, A., & Endres, F.,** 2010. On the electrodeposition of tantalum from three different ionic liquids with the bis (trifluoromethyl sulfonyl) amide anion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8): 1793-1803.
- Izgorodin, A., Winther-Jensen, O., Winther-Jensen, B., & MacFarlane, D. R.,** 2009. CdS thin-film electrodeposition from a phosphonium ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(38): 8532-8537.
- Jafari, A., Pourakbar, L., Farhadi, K., Mohamadgolizad, L., & Goosta, Y.** 2015. Biological synthesis of silver nanoparticles and evaluation of antibacterial and antifungal properties of silver and copper nanoparticles. *Turkish Journal of Biology*, 39, 556-561.
- Jin, G., Cao, H., Qiao, Y., Meng, F., Zhu, H., & Liu, X.,** 2014. Osteogenic activity and antibacterial effect of zinc ion implanted titanium. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 117: 158-165.
- Jin, S., Ren, L., & Yang, K.,** 2016. Bio-functional Cu containing biomaterials: a new way to enhance bio-adaption of biomaterials. *Journal of Materials Science & Technology*, 32(9): 835-839.
- Jing, H., Wu, X., Liu, Y., Lu, M., Yang, K., Yao, Z., & Ke, W.,** 2007. Antibacterial property of Ce-bearing stainless steels. *Journal of materials science*, 42(13): 5118-5122.
- Jing, H., Yu, Z., & Li, L.,** 2008. Antibacterial properties and corrosion resistance of Cu and Ag/Cu porous materials. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 87(1): 33-37.
- Johnson, J.,** 1990. Prevention of catheter-associated urinary tract infection with asilver oxide coated urinary catheter: Clinical and microbiologic correlates. *J Infect Dis*, 162: 1145–1150.
- Jones, S.D. Neal, L.M. Everett, M.L. Hoflund, G.B.,** 2010. E.H.H. Weaver, *Appl. Sur. Sci.*, 256: 7345-7353.
- Jovičević, J. N., Dražić, D. M., & Despić, A. R.,** 1977. Electrodeposition of disperse non-dendritic zinc on foreign substrates. *Electrochimica Acta*, 22(5): 589-595.
- Kang, M. K., Moon, S. K., Kwon, J. S., Kim, K. M., & Kim, K. N.,** 2012. Antibacterial effect of sand blasted, large-grit, acid-etched treated Ti–Ag alloys. *Materials Research Bulletin*, 47(10): 2952-2955.
- Kargozar, S., Montazerian, M., Hamzehlou, S., Kim, H. W., & Baino, F.,** 2018. Mesoporous bioactive glasses: Promising platforms for antibacterial strategies. *Acta biomaterialia*, 81: 1-19.

- Kazeminezhad, I., Barnes, A. C., Holbrey, J. D., Seddon, K. R., & Schwarzacher, W.,** 2007. Templated electrodeposition of silver nanowires in a nanoporous polycarbonate membrane from a nonaqueous ionic liquid electrolyte. *Applied Physics A*, 86(3): 373-375.
- Klevay, L. M.,** 2002. Copper in legumes may lower heart disease risk. *Archives of internal medicine*, 162(15): 1780-1781.
- Kohl, P. A.,** 2010. Modern Electroplating, in eds. M. Schlesinger and M. Paunovic, John Wiley & Sons, Inc., , 5th edn., p. 125, New Jersey.
- Koryta, J., Dvorak, J., & Kavan, L.,** 1993. Principles of electrochemistry. John Wiley & Sons Incorporated. New York, 2 edn., pp. 169-184.
- Koura, N., Endo, T., & Idemoto, Y.,** 1996. The electrodeposition of amorphous Co-Zn alloy from ambient temperature molten salt electrolytes. *Journal of non-crystalline solids*, 205: 650-655.
- Laha, D., Pramanik, A., Laskar, A., Jana, M., Pramanik, P., & Karmakar, P.** 2014. Shape-dependent bactericidal activity of copper oxide nanoparticle mediated by DNA and membrane damage. *Materials Research Bulletin*, 59, 185-191.
- Lei, C., Alesary, H. F., Khan, F., Abbott, A. P., & Ryder, K. S.,** 2020. Gamma-phase Zn-Ni alloy deposition by pulse-electroplating from a modified deep eutectic solution. *Surface and Coatings Technology*, 403, 126434.
- Lencová, B.,** 2009. in Handbook of Charged Particle Optics, ed. J. Orloff, CRC Press, 2edn., pp. 162-201.
- Li, J., Qiao, Y., Ding, Z., & Liu, X.,** 2011. Microstructure and properties of Ag/N dual ions implanted titanium. *Surface and Coatings Technology*, 205(23-24):5430-5436.
- Li, M., Nan, L., Xu, D., Ren, G., & Yang, K.,** 2015. Antibacterial performance of a Cu-bearing stainless steel against microorganisms in tap water. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(3): 243-251.
- Li, P. W., Kuo, T. H., Chang, J. H., Yeh, J. M., & Chan, W. H.,** 2010. Induction of cytotoxicity and apoptosis in mouse blastocysts by silver nanoparticles. *Toxicology letters*, 197(2): 82-87.
- Liao, K. H., Ou, K. L., Cheng, H. C., Lin, C. T., & Peng, P. W.,** 2010. Effect of silver on antibacterial properties of stainless steel. *Applied surface science*, 256(11): 3642-3646.
- Liao, Y., Yao, Y., Yu, Y., & Zeng, Y.,** 2018. Enhanced antibacterial activity of curcumin by combination with metal ions. *Colloid and Interface Science Communications*, 25: 1-6.

- Liedberg, H.**, 1990. Silver alloy coated catheters reduce catheter-associated bacteriuria. *Br J Urol*, 65:379–381.
- Lin, H., Zhang, J., Qu, F., Jiang, J., & Jiang, P.**, 2013. In vitro hydroxyapatite-forming ability and antimicrobial properties of mesoporous bioactive glasses doped with Ti/Ag. *Journal of Nanomaterials*, 2013: 24.
- Lin, Y. F., & Sun, I. W.**, 1999. Electrodeposition of zinc from a Lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. *Electrochimica acta*, 44(16): 2771-2777.
- Lin, Y. F., & Sun, I. W.**, 1999. Electrodeposition of zinc from a Lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. *Electrochimica acta*, 44(16): 2771-2777.
- Liu, J., Jia, R., Zhou, E., Zhao, Y., Dou, W., Xu, D., ... & Gu, T.**, 2018. Antimicrobial Cu-bearing 2205 duplex stainless steel against MIC by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 132: 132-138.
- Liu, Q. X., El Abedin, S. Z., & Endres, F.**, 2008. Electrodeposition of nanocrystalline aluminum: Breakdown of imidazolium cations modifies the crystal size. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(5): D357.
- Liu, R., Memarzadeh, K., Chang, B., Zhang, Y., Ma, Z., Allaker, R. P., ... & Yang, K.**, 2016. Antibacterial effect of copper-bearing titanium alloy (Ti-Cu) against *Streptococcus mutans* and *Porphyromonas gingivalis*. *Scientific reports*, 6(1): 1-10.
- Liu, W., An, Z., Qin, L., Wang, M., Liu, X., & Yang, Y.**, 2021. Construction of a novel ion imprinted film to remove low concentration Cu²⁺ from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 411: 128477.
- Liu, X., Zhang, Y., Ge, D., Zhao, J., Li, Y., & Endres, F.**, 2012. Three-dimensionally ordered macroporous silicon films made by electrodeposition from an ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(15): 5100-5105.
- Lou, Y., Lin, L., Xu, D., Zhao, S., Yang, C., Liu, J., ... & Yang, K.**, 2016. Antibacterial ability of a novel Cu-bearing 2205 duplex stainless steel against *Pseudomonas aeruginosa* biofilm in artificial seawater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 110:199-205.
- Malachova, K., Praus, P., Rybkova, Z., & Kozak, O.** 2011. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper, and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*, 53, 642-645.
- Marbán, G., López, A., López, I., & Valdés-Solís, T.**, 2010. A highly active, selective and stable copper/cobalt-structured nanocatalyst for methanol decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2): 257-264.

- Maruthamuthu, M.K., Nadarajan, S. P., Ganesh, I., Ravikumar, S., Yun, H., Yoo, I. K., & Hong, S. H.,** 2015. Construction of a high efficiency copper adsorption bacterial system via peptide display and its application on copper dye polluted wastewater. *Bioprocess and biosystems engineering*, 38(11): 2077-2084.
- Mathews, S., Hans, M., Mucklich, F., & Solioz, M.** 2013. Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial-metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions. *Applied and Environmental Microbiology*, 79(8), 2605-2611.
- Mathews, S., Hans, M., Mücklich, F., & Solioz, M.,** 2013. Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial-metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions. *Applied and environmental microbiology*, 79(8): 2605-2611.
- Mekhemer G A H.,** 2002. Surface structure and acid-base properties of lanthanum oxide dispersed on silica and alumina catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4: 5400.
- Meyer, T. J., Ramlall, J., Thu, P., & Gadura, N.,** 2015. Antimicrobial properties of copper in gram-negative and gram-positive bacteria. *International Journal of Pharmacological and Pharmaceutical Sciences*, 9(3): 274-278.
- Miyano, Y., Koyama, K., Sreekumari, K. R., Sato, Y., & Kikuchi, Y.,** 2007. Evaluation of antibacterial ability of some pure metals., *Tetsu to Hagane-J. Iron Steel Instit. Jpn.* 93: 57–65.
- Modak, S.M., Fox, C.L.J.,** 1973. Binding of silver sulfadiazine to the cellular components of *Pseudomonas aeruginosa*. *Biochem Pharmacol*, 22: 2391.
- Molteni, C., Abicht, H. K., & Solioz, M.** 2010. Killing of bacteria by copper surfaces involves dissolved copper. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(12), 4099-4101.
- Morihiro H, Katsuhisa M, Naoto O, Sadayuki N.,** 1996. Stainless steel excellent in antibacterial property and designing property. In: Nisshin Steel Co L, editor. Japanese Laid-Open Patent Publication. Japan.
- Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. P.,** 2014. A brief history of alloys and the birth of high-entropy alloys. *High Entropy Alloy*, 1-12.
- Nan, L. Liu, Y.Q. Yang, W.C. Xu, H. Li, Y.. Lv, M.Q et al.,** 2007. Study on antibacterial properties of copper-containing antibacterial stainless steel, *Acta Metall. Sin.* 43: 1065–1070.
- Nan, L., & Yang, K.,** 2010. Cu ions dissolution from Cu-bearing antibacterial stainless steel. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(10): 941-944.
- Nan, L., & Yang, K.,** 2016. Effect of Cu addition on antibacterial property of type 200 stainless steel. *Materials Technology*, 31(1): 44-47.

- Nan, L., Cheng, J., & Yang, K.,** 2012. Antibacterial behavior of a Cu-bearing type 200 stainless steel. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(11): 1067-1070.
- Nan, L., Yang, W. C., Liu, Y. Q., Xu, H., Li, Y., Lu, M. Q., & Yang, K.,** 2008. Antibacterial mechanism of copper-bearing antibacterial stainless steel against *E. coli*. *J. Mater. Sci. Technol.* 24: 197–201.
- Naoto O, Sadayuki N, Morihiro H.,** 1996. High strength martensitic stainless steel excellent in antibacterial characteristic. In: Nisshin Steel Co L, editor. Japanese Laid-Open Patent Publication. Japan.
- Nernst, W.** (1888). The kinetics of the bodies in solution. *Z Phys Chem*, 2, 613.
- Nguyen, H. P., Peng, X., Murugan, G., Vullers, R. J., Vereecken, P. M., & Fransaer, J.,** 2012. Electrodeposition of antimony, tellurium and their alloys from molten acetamide mixtures. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(2): D75.
- Ning, C., Wang, X., Li, L., Zhu, Y., Li, M., Yu, P., ... & Mao, C.,** 2015. Concentration ranges of antibacterial cations for showing the highest antibacterial efficacy but the least cytotoxicity against mammalian cells: implications for a new antibacterial mechanism. *Chemical research in toxicology*, 28(9): 1815-1822.
- Norowski, Jr. P.A., Bumgardner, J. D.,** 2009. Biomaterial and antibiotic strategies for peri-implantitis: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 88(2): 530-543.
- Noyce, J. O., Michels, H., & Keevil, C. W.,** 2006. Potential use of copper surfaces to reduce survival of epidemic meticillin-resistant *Staphylococcus aureus* in the healthcare environment. *Journal of Hospital Infection*, 63(3): 289-297.
- Noyce, J. O., Michels, H., & Keevil, C. W.,** 2006. Use of copper cast alloys to control *Escherichia coli* O157 cross-contamination during food processing. *Applied and environmental microbiology*, 72(6): 4239-4244.
- Pan, S. J., Tsai, W. T., & Sun, I. W.,** 2010. Electrodeposition of Al–Zn on Magnesium Alloy from ZnCl₂-Containing Ionic Liquids. *Electrochemical and Solid State Letters*, 13(9): D69.
- Payehghadr, M., Safarifard, V., Ramazani, M., & Morsali, A.,** 2012. Preparation of cadmium (II) oxide nanoparticles from a new one-dimensional cadmium (II) coordination polymer precursor; spectroscopic and thermal analysis studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 22(2): 543-548.
- Pitner, W. R., & Hussey, C. L.,** 1997. Electrodeposition of Zinc from the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(9): 3095.

- Pletcher, D.**, 2019. *A first course in electrode processes*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Pomfret, M. B., Brown, D. J., Epshteyn, A., Purdy, A. P., & Owrutsky, J. C.**, 2008. Electrochemical template deposition of aluminum nanorods using ionic liquids. *Chemistry of Materials*, 20(19): 5945-5947.
- Pradhan, D., Reddy, R. G., & Lahiri, A.**, 2009. Low-temperature production of Ti-Al alloys using ionic liquid electrolytes: Effect of process variables on current density, current efficiency, and deposit morphology. *Metallurgical and materials transactions B*, 40(1): 114-122.
- Pye, A. D., Lockhart, D. E. A., Dawson, M. P., Murray, C. A., & Smith, A. J.**, 2009. A review of dental implants and infection. *Journal of Hospital infection*, 72(2): 104-110.
- Qiu, W. J., Lin, G., Jiang, L. Z., & He, G.**, 2009. Effect of Cu on properties of antibacterial austenitic stainless steel. *Iron Steel*, 44: 81-4.
- Rasoulzadehzali, M., & Namazi, H.**, 2018. Facile preparation of antibacterial chitosan/graphene oxide-Ag bio-nanocomposite hydrogel beads for controlled release of doxorubicin. *International journal of biological macromolecules*, 116: 54-63.
- Raz, O., Cohn, G., Freyland, W., Mann, O., & Ein-Eli, Y.**, 2009. Ruthenium electrodeposition on silicon from a room-temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 54(25): 6042-6045.
- Reichman, D.E., Greenberg, J.A.**, 2009. Reducing surgical site infections. A review, Rev. Obstet. Gynecol., 2: 212–221.
- Riaz, M., Zia, R., Ijaz, A., Hussain, T., Mohsin, M., & Malik, A.**, 2018. Synthesis of monophasic Ag doped hydroxyapatite and evaluation of antibacterial activity. *Materials Science and Engineering: C*, 90, 308-313.
- Richard, G., C.S., & Giles, H. W.**, 1996. *Electrode Potentials*. Oxford University Press, 1996.
- Roy, S., & Landolt, D.**, 1997. Determination of the practical range of parameters during reverse-pulse current plating. *Journal of applied electrochemistry*, 27(3): 299-307.
- Roy, S., Connell, A., Ludwig, M., Wang, N., O'Donnell, T., Brunet, M., ... & Hicken, R. J.**, 2005. Pulse reverse plating for integrated magnetism on Si. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 290: 1524-1527.
- Rtimi, S., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C., & Kiwi, J.** 2019. Advances in catalytic/photocatalytic bacterial inactivation by nano Ag and Cu coated surfaces and medical devices. *Applied Catalysis B Environmental*, 240, 291-318.

- Santo, C. E., Lam, E. W., Elowsky, C. G., Quaranta, D., Domaille, D. W., Chang, C. J., & Grass, G.,** 2011. Bacterial killing by dry metallic copper surfaces. *Applied and environmental microbiology*, 77(3): 794-802.
- Sarell, C. J., Wilkinson, S. R., & Viles, J. H.,** 2010. Substoichiometric levels of Cu²⁺ ions accelerate the kinetics of fiber formation and promote cell toxicity of amyloid- β from Alzheimer disease. *Journal of biological chemistry*, 285(53): 41533-41540.
- Schaffer, J. E., Nauman, E. A., & Stanciu, L. A.,** 2013. Cold drawn bioabsorbable ferrous and ferrous composite wires: an evaluation of in vitro vascular cytocompatibility. *Acta biomaterialia*, 9(10): 8574-8584.
- Scheiber, I. F., Mercer, J. F., & Dringen, R.,** 2014. Metabolism and functions of copper in brain. *Progress in neurobiology*, 116: 33-57.
- Schlesinger M., Paunovic. M.,** 2000. Modern Electroplating, 4th ed., WILEY, New Jersey.
- Selvamani, V., Zareei, A., Elkashif, A., Maruthamuthu, M. K., Chittiboyina, S., Delisi, D., ... & Rahimi, R.,** 2020. Hierarchical micro/mesoporous copper structure with enhanced antimicrobial property via laser surface texturing. *Advanced Materials Interfaces*, 7(7): 1901890.
- Selvamani, V., Zareei, A., Elkashif, A., Maruthamuthu, M. K., Chittiboyina, S., Delisi, D., Li, Z., Cai, L., Pol, V. G., Seleem, N. M., & Rahimi, R.,** 2020. Hierarchical micro/mesoporous copper structure with enhanced antimicrobial property via laser surface texturing. *Advanced materials interfaces*, 7, 1901890.
- Shahbaz, K., Mjalli, F. S., Vakili-Nezhaad, G., AlNashef, I. M., Asadov, A., & Farid, M. M.,** 2016. Thermogravimetric measurement of deep eutectic solvents vapor pressure. *Journal of Molecular Liquids*, 222:61-66.
- Shahverdizadeh, G. H., & Morsali, A.,** 2011. Sonochemical synthesis of one-dimensional nano-structure of three-dimensional cadmium (II) coordination polymer. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 21(3): 694-699.
- Shi, F., Liu, Y., Zhi, W., Xiao, D., Li, H., Duan, K., ... & Weng, J.,** 2017. The synergistic effect of micro/nano-structured and Cu²⁺-doped hydroxyapatite particles to promote osteoblast viability and antibacterial activity. *Biomedical Materials*, 12(3): 035006.
- Shuai, C., Guo, W., Wu, P., Yang, W., Hu, S., Xia, Y., & Feng, P.,** 2018. A graphene oxide-Ag co-dispersing nanosystem: dual synergistic effects on antibacterial activities and mechanical properties of polymer scaffolds. *Chemical Engineering Journal*, 347, 322-333.
- Silvester, D.S., Rogers, E.I., Compton, R.G., McKenzie, K.J., Ryder, K.S., Endres, F. MacFarlane, D., & Abbott, A. P.,** 2017. in *Electrodeposition from ionic liquids*, eds. F. Endres, A. Abbott and D. MacFarlane, John Wiley & Sons, Weinheim, 2 edn., pp. 287-345.

- Simanavičius, L., Stak, A., & Šarkis, A.,** 1997. The initial stages of aluminum and zinc electrodeposition from an aluminum electrolyte containing quaternary aralkylammonium compound. *Electrochimica acta*, 42(10): 1581-1586.
- Simanavicius, S.,** 1978. Chemija. 2.
- Singh, V. P., Singh, R. S., Thompson, G. W., Jayaraman, V., Sanagapalli, S., & Rangari, V. K.,** 2004. Characteristics of nanocrystalline CdS films fabricated by sonochemical, microwave and solution growth methods for solar cell applications. *Solar energy materials and solar cells*, 81(3): 293-303.
- Sitze, M. S., Schreiter, E. R., Patterson, E. V., & Freeman, R. G.,** 2001. Ionic liquids based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman scattering and ab initio calculations. *Inorganic Chemistry*, 40(10): 2298-2304.
- Slawson, R. M., Van Dyke, M. I., Lee, H., & Trevors, J. T.,** 1992. Germanium and silver resistance, accumulation, and toxicity in microorganisms. *Plasmid*, 27(1): 72-79.
- Smith, E. L., Fullarton, C., Harris, R. C., Saleem, S., Abbott, A. P., & Ryder, K. S.,** 2010. Metal finishing with ionic liquids: scale-up and pilot plants from IONMET consortium. *Transactions of the IMF*, 88(6): 285-293.
- Spadaro JA, Berger TJ, Barranco SD, Chapin SE, Becker RO.,** 1974. Antibacterial effects of silver electrodes with weak direct current. *Antimicrob Agents Chemother*, 6: 637.
- Squitti, R., Tecchio, F., & Ventriglia, M.,** 2015. The role of copper in human diet and risk of dementia. *Current Nutrition Reports*, 4(2): 114-125.
- Sreekumari, K. R., Nandakumar, K., Takao, K., & Kikuchi, Y.,** 2003. Silver containing stainless steel as a new outlook to abate bacterial adhesion and microbiologically influenced corrosion. *ISIJ international*, 43(11): 1799-1806.
- Sreekumari, K. R., Sato, Y., & Kikuchi, Y.,** 2005. Antibacterial Metals—A Viable Solution for Bacterial Attachment and Microbiologically Influenced Corrosion—. *Materials transactions*, 46(7): 1636-1645.
- Stamm, W.,** 1991. Catheter-associated urinary tract infections: Epidemiology, pathogenesis and prevention. *Am J Med*, 91: 65–71.
- Sun, D., Xu, D., Yang, C., Chen, J., Shahzad, M. B., Sun, Z., ... & Wang, G.,** 2016. Inhibition of Staphylococcus aureus biofilm by a copper-bearing 317L-Cu stainless steel and its corrosion resistance. *Materials Science and Engineering: C*, 69: 744-750.
- Sun, D., Xu, D., Yang, C., Shahzad, M. B., Sun, Z., Xia, J., ... & Wang, G.,** 2016. An investigation of the antibacterial ability and cytotoxicity of a novel cu-bearing 317L stainless steel. *Scientific reports*, 6(1): 1-13.

- Tamayo, L. A., Zapata, P. A., Vejar, N.D., Azocar, M. I., Gulppi, M. A., Zhou, X., Thompson, G. E., Rabagliati, F. M., & Paez, M. A.** 2014. Release of silver and copper nanoparticles from polyethylene nanocomposites and their penetration into *Listeria monocytogenes*. *Materials Science and Engineering C*, 40, 24-31.
- Tamayo, L., Azócar, M., Kogan, M., Riveros, A., & Páez, M.,** 2016. Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. *Materials Science and Engineering: C*, 69: 1391-1409.
- Te-Hsing, W., Yi-Der, T., & Lie-Hang, S.,** 2007. The novel methods for preparing antibacterial fabric composites containing nano-material. *Solid State Phenomena*, 124(12): 1241-1244.
- Teng, X., Liu, X., Cui, Z., Zheng, Y., Chen, D. F., Li, Z., ... & Wu, S.,** 2020. Rapid and highly effective bacteria-killing by polydopamine/IR780@ MnO₂-Ti using near-infrared light. *Progress in Natural Science: Materials International*, 30(5): 677-685.
- Thit, A., Selck, H., & Bjerregaard, H. F.,** 2013. Toxicity of CuO nanoparticles and Cu ions to tight epithelial cells from *Xenopus laevis* (A6): effects on proliferation, cell cycle progression and cell death. *Toxicology in vitro*, 27(5): 1596-1601.
- Tie, D., Feyerabend, F., Mueller, W. D., Schade, R., Liefeth, K., Kainer, K. U., & Willumeit, R.,** 2013. Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys. *European cells & materials*, 25: 284-98.
- Tomioko TS.,** 1994. Characteristics of antibacterial material “Amenitop” composed of silver complex. *Nat Tech Rep*, 40: 39–45.
- Tsuda, T., & Hussey, C. L.,** 2008. Electrodeposition of photocatalytic AlInSb semiconductor alloys in the Lewis acidic aluminum chloride– 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride room-temperature ionic liquid. *Thin Solid Films*, 516(18): 6220-6225.
- Valdes-Solis, T., Marban, G., & Fuertes, A. B.,** 2006. Nanosized catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming. *Catalysis today*, 116(3): 354-360.
- Velasco, S. C., Ferreri, I., Henriques, M., de Hosson, J. T. M., Cavaleiro, A., & Carvalho, S.,** 2016. Nano-galvanic coupling for enhanced Ag⁺ release in ZrCN-Ag films: antibacterial application, *Surface and Coatings Technology*, 298:1-6.
- Walden, P.,** 1914. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 1800.
- Walden, P.,** 1914. Über die Molekulagrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Chem. Zentralbl*, 85: 1800-1801.

- Wang, D., Lin, Z., Wang, T., Yao, Z., Qin, M., Zheng, S., & Lu, W.,** 2016. Where does the toxicity of metal oxide nanoparticles come from: the nanoparticles, the ions, or a combination of both?. *Journal of hazardous materials*, 308: 328-334.
- Wang, Q., Ren, L., Li, X., Zhang, S., Sercombe, T. B., & Yang, K.,** 2016. Antimicrobial Cu-bearing stainless steel scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, 68: 519-522.
- Wang, S. Yang, C.G. Xu, D.K. Shen, M.G. Nan, L. Yang, K.,** 2014. Effect of heat treatment on antibacterial performance of 3Cr13MoCu martensitic stainless steel, *Acta Metall. Sin.* 50: 1453–1460.
- Wang, S., Yang, C., Shen, M., & Yang, K.,** 2014. Effect of aging on antibacterial performance of Cu-bearing martensitic stainless steel. *Materials Technology*, 29(5): 257-261.
- Wang, S., Yang, K., Shen, M., & Yang, C.,** 2015. Effect of Cu content on antibacterial activity of 17-4 PH stainless steel. *Materials Technology*, 30(sup6): B115-B119.
- Wang, X.,** 2015. Study on Antibacterial Properties and Mechanism of Metal Ions, South China university of technology
- Wang, X., Liu, S., Li, M., Yu, P., Chu, X., Li, L., ... & Ning, C.,** 2016. The synergistic antibacterial activity and mechanism of multicomponent metal ions-containing aqueous solutions against *Staphylococcus aureus*. *Journal of inorganic biochemistry*, 163: 214-220.
- Wang, Y., Zhao, S., Li, G., Zhang, S., Zhao, R., Dong, A., & Zhang, R.,** 2020. Preparation and in vitro antibacterial properties of anodic coatings co-doped with Cu, Zn, and P on a Ti–6Al–4V alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 241: 122360.
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K.,** 2011. *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. Springer Science & Business Media.
- Wasserscheid P., Waffenschmidt, H.,** 2002. *Journal of Molecular Catalysis A* , 419.
- Weaver, L., Noyce, J. O., Michels, H. T., & Keevil, C. W.,** 2010. Potential action of copper surfaces on meticillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Journal of applied microbiology*, 109(6): 2200-2205.
- White, R.J.,** 2001. An historical overview of the use of silver in wound management. *British Journal of Community Nursing*, 6(Sup1): 3-8.
- Wibowo, R., Aldous, L., Jacobs, R. M., Manan, N. S., & Compton, R. G.,** 2011. Monitoring potassium metal electrodeposition from an ionic liquid using in situ electrochemical-X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 509(1-3): 72-76.

- Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J.,** 1992. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 13: 965-967.
- Wilkes, J. S.,** 2002. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2): 73-80.
- Williams, RL, Doherty, PJ, Vince, DG, Grashoff, GJ, Williams, DF.,** 1989. The biocompatibility of silver. *Crit Rev Biocompat*, 5: 221.
- Wojcieszak, D., Mazur, M., Kalisz, M., & Grobelny, M.,** 2017. Influence of Cu, Au and Ag on structural and surface properties of bioactive coatings based on titanium. *Materials Science and Engineering: C*, 71: 1115-1121.
- Wong, P. K.,** 1988. Mutagenicity of heavy metals. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 40(4): 597-603.
- Wu, C., Zhou, Y., Xu, M., Han, P., Chen, L., Chang, J., & Xiao, Y.,** 2013. Copper-containing mesoporous bioactive glass scaffolds with multifunctional properties of angiogenesis capacity, osteostimulation and antibacterial activity. *Biomaterials*, 34(2): 422-433.
- Wu, J., Wang, L., He, J., & Zhu, C.,** 2012. In vitro cytotoxicity of Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ and their mixtures on primary human endometrial epithelial cells. *Contraception*, 85(5): 509-518.
- Xi, T., Shahzad, M. B., Xu, D., Sun, Z., Zhao, J., Yang, C., ... & Yang, K.,** 2017. Effect of copper addition on mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial property of 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: C*, 71: 1079-1085.
- Xiang, H., Liu, D., Chen, X., Cao, H., & Dong, X.,** 2019. On the microstructure and mechanical properties of silver-bearing antibacterial CD4MCu duplex stainless steels: solid solution temperature. *Materials Express*, 9(9): 1067-1075.
- Xu, W. G., Lü, X. M., Zhang, Q. G., Gui, J. S., & Yang, J. Z.,** 2006. Studies on the thermodynamic properties of the ionic liquid BMiGaCl₄. *Chinese Journal of Chemistry*, 24(3): 331-335.
- Yamamoto, A., Honma, R., & Sumita, M.,** 1998. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, 39(2): 331-340.
- Yang, G., Zou, Q., Wang, P., Lai, H., Lai, T., Zeng, X., ... & Cui, C.,** 2021. Towards understanding the facile synthesis of well-covered Cu-Ag core-shell nanoparticles from a complexing model. *Journal of Alloys and Compounds*, 874, 159900.

- Yang, J. Z., Tian, P., He, L. L., & Xu, W. G.,** 2003. Studies on room temperature ionic liquid InCl₃–EMIC. *Fluid Phase Equilibria*, 204(2): 295-302.
- Yang, K., & Lu, M. Q.,** 2007. Antibacterial properties of an austenitic antibacterial stainless steel and its security for human body. *J. Mater. Sci. Technol.* 23: 333–336.
- Yang, S. M., Chen, Y. C., Pan, Y. T., & Lin, D. Y.,** 2016. Effect of silver on microstructure and antibacterial property of 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: C*, 63: 376-383.
- Ya-Ping, Z. J. C. L., & Xiao-Hong, Y. K. N. H.,** 2010. Effects of Cu~(2+) and Cu~+ on the Proliferation, Differentiation and Calcification of Primary Mouse Osteoblasts in vitro. *Chinese journal of inorganic chemistry*, 12.
- Yongqian, L., Li, N., Demin, C., & Ke, Y.,** 2008. Study of a Cu-containing martensitic antibacterial stainless steel., *Rare Met. Mater. Eng.* 37: 1380–1383.
- Yuan, J. P., Li, W., & Wang, C.,** 2013. Effect of the La alloying addition on the antibacterial capability of 316L stainless steel. *Materials science and engineering: C*, 33(1): 446-452.
- Zarei, M., Jamnejad, A., & Khajehali, E.** 2014. Antibacterial effect of silver nanoparticles against four foodborne pathogens. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 7(1), e8720.
- Zein El Abedin, S., & Endres, F.,** 2007. Ionic liquids: the link to high-temperature molten salts?. *Accounts of chemical research*, 40(11): 1106-1113.
- Zein El Abedin, S., Moustafa, E. M., Hempelmann, R., Natter, H., & Endres, F.,** 2006. Electrodeposition of nano- and microcrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids. *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 7(7): 1535-1543.
- Zevenhuizen, L. P. T. M., Dolfing, J., Eshuis, E. J., & Scholten-Koerselman, I. J.,** 1979. Inhibitory effects of copper on bacteria related to the free ion concentration. *Microbial Ecology*, 5(2): 139-146.
- Zhang WZ, Wei WJ.,** 1996. A novel bactericide with silver ion. *Rare Metal Mater Eng*, 25: 48–51.
- Zhang WZ.,** 1995. Review of Silver's research and production. *World Non-Ferrous Metals*, 18: 18–24.
- Zhang, D., Ren, L., Zhang, Y., Xue, N., Yang, K., & Zhong, M.,** 2013. Antibacterial activity against *Porphyromonas gingivalis* and biological characteristics of antibacterial stainless steel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105: 51-57.
- Zhang, E. L., Fu, S., Wang, R. X., Li, H. X., Liu, Y., Ma, Z. Q., ... & Chen, D. F.,** 2019. Role of Cu element in biomedical metal alloy design. *Rare Metals*, 38(6): 476-494.

- Zhang, F., Wolf, G. K., Wang, X., & Liu, X.,** 2001. Surface properties of silver doped titanium oxide films. *Surface and Coatings Technology*, 148(1): 65-70.
- Zhang, Q., Liu, X., Tan, L., Cui, Z., Li, Z., Liang, Y., ... & Wu, S.,** 2020. An UV to NIR-driven platform based on red phosphorus/graphene oxide film for rapid microbial inactivation. *Chemical Engineering Journal*, 383: 123088.
- Zhang, X., Li, J., Wang, X., Wang, Y., Hang, R., Huang, X., ... & Chu, P. K.,** 2018. Effects of copper nanoparticles in porous TiO₂ coatings on bacterial resistance and cytocompatibility of osteoblasts and endothelial cells. *Materials Science and Engineering: C*, 82: 110-120.
- Zhang, X., Zhang, G., Chai, M., Yao, X., Chen, W., & Chu, P. K.,** 2021. Synergistic antibacterial activity of physical-chemical multi-mechanism by TiO₂ nanorod arrays for safe biofilm eradication on implant. *Bioactive materials*, 6(1): 12-25.
- Zhang, Y., Wang, X., Ma, Z., Bai, B., Liu, J., Yang, L., ... & Zhang, E.,** 2020. A potential strategy for in-stent restenosis: Inhibition of migration and proliferation of vascular smooth muscle cells by Cu ion. *Materials Science and Engineering: C*, 115: 111090.
- Zhao, G., Stevens, S.E.,** 1997. Multiple Parameters for the Comprehensive Evaluation of the Susceptible of Escherichia coli to the Silver Ion, Department of Microbiology and Molecular Cell Sciences, The University Memphis, USA.
- Zhao, J., Cao, Z., Ren, L., Chen, S., Zhang, B., Liu, R., & Yang, K.,** 2016. A novel ureteral stent material with antibacterial and reducing encrustation properties. *Materials Science and Engineering: C*, 68: 221-228.
- Zhao, L., Chu, P. K., Zhang, Y., & Wu, Z.,** 2009. Antibacterial coatings on titanium implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 91(1): 470-480.
- Zheng, Y. F., Zhang, B. B., Wang, B. L., Wang, Y. B., Li, L., Yang, Q. B., & Cui, L. S.,** 2011. Introduction of antibacterial function into biomedical TiNi shape memory alloy by the addition of element Ag. *Acta biomaterialia*, 7(6): 2758-2767.
- Zhu, L., Elguindi, J., Rensing C., & Ravishankar, S.** 2012. Antimicrobial activity of different copper alloy surfaces against copper resistant and sensitive *Salmonella enterica*. *Food Microbiology*, 30, 303-310.
- Zhu, L., Elguindi, J., Rensing, C., & Ravishankar, S.,** 2012. Antimicrobial activity of different copper alloy surfaces against copper resistant and sensitive *Salmonella enterica*. *Food microbiology*, 30(1): 303-310.
- Zhu, M., Liu, X., Tan, L., Cui, Z., Liang, Y., Li, Z., ... & Wu, S.,** 2020. Photo-responsive chitosan/Ag/MoS₂ for rapid bacteria-killing. *Journal of hazardous materials*, 383: 121122.

- Zhu, Y. L., Kozuma, Y., Katayama, Y., & Miura, T.,** 2009. Electrochemical behavior of Ni (II)/Ni in a hydrophobic amide-type room-temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 54(28): 7502-7506.
- Zhu, Y., Li, X., Yang, J., Wang, S., Gao, H., & Hanagata, N.,** 2011. Composition–structure–property relationships of the $\text{CaO-M}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (M= Zr, Mg, Sr) mesoporous bioactive glass (MBG) scaffolds. *Journal of Materials Chemistry*, 21(25): 9208-9218.
- Zhuang, Y., Zhang, S., Yang, K., Ren, L., & Dai, K.,** 2020. Antibacterial activity of copper-bearing 316L stainless steel for the prevention of implant-related infection. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 108(2): 484-495.

