

AKTYWNOŚĆ ANTYBAKTERYJNA DOMIESZKOWANYCH SREBREM POWŁOK TiO_2 WYTWARZANYCH METODĄ RF PECVD

SŁAWOMIR OWCZAREK¹, ANNA SOBczyk-GUZENDA¹,
HIERONIM SZYMANOWSKI^{1*}, LUKAS VOLESKY²,
WITOLD JAKUBOWSKI¹, MACIEJ GAZICKI-LIPMAN¹

¹POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

²UNIwersytet Techniczny w Libercu, Instytut Nauki
o Materiałach, ul. Studencka 2, 461-17 LIBEREC

*E-MAIL: HIERONIM.SZYMANOWSKI@P.LODZ.PL

Streszczenie

W ramach pracy wykorzystano metodę RF PECVD (Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) do wytworzenia powłok TiO_2 -Ag. Domieszkowanie ditlenku tytanu srebrem miało na celu intensyfikację właściwości fotokatalitycznych i bakteriobójczych wykazywanych przez ten materiał. Związkiem wyjściowym jonów srebra był acetyloacetonian srebra. Kontrola jego temperatury umożliwiła wytworzenie na podłożach krzemowych powłok o różnej zawartości srebra. Ze względu na to, że korzystny wpływ jonów srebra na powłokę TiO_2 występuje przy ich niskim stężeniu, sterowano temperaturą sublimatora w taki sposób aby zawartość Ag w powłoce nie przekraczała kilku procent. Tak wytworzone powłoki zbadano na spektrometrze EDX (Energy Dispersive X-Ray) pod kątem składu chemicznego. Analiza wyników dostarcza informacji o wprost proporcjonalnym wzroście udziału atomów Ag do wzrostu temperatury ich związku wyjściowego. Po naświetleniu powłok światłem z zakresu UV określono wartość fozwilżalności przez wodę oraz przeżywalności bakterii *E. coli* na ich powierzchni. Z badań kąta zwilżania wynika, że zaledwie kilkuminutowe naświetlenie promieniowaniem UV może wystarczyć do uzyskania przez powłokę właściwości superhydrofilowych. Najsilniejszą zwilżalność powierzchni wykazuje powłoka o najmniejszej zawartości srebra (0,03%). W przypadku badań bakteriobójczych czas naświetlania (2 lub 4 min.) promieniowaniem UV nie wpływa w sposób istotny na wartość przeżywalności bakterii. Bardziej istotnym czynnikiem jest zawartość srebra w powłoce - zbyt duża ilość powoduje obniżenie właściwości bakteriobójczych.

Słowa kluczowe: ditlenek tytanu, srebro, bakteriobójczość, RF PECVD

[Inżynieria Biomateriałów, 128-129, (2014), 64-66]

Wprowadzenie

Powłoki antybakteryjne posiadają wiele zastosowań wpływających istotnie na poprawę warunków higienicznych a tym samym zdrowie ludzkie. Są one stosowane m. in. do pokrywania narzędzi medycznych, podłóg, armatury łazienkowej czy tkanin. Jednymi z najpopularniejszych czynników bakteriobójczych są: TiO_2 , Ag, SiO_2 , ZnO oraz nanorurki węglowe [1].

Srebro jest znane jako materiał bakteriobójczy od ok. 6000 lat. W przeszłości srebrne naczynia służyły do przechowywania wody czy wina, wykonywano z niego również sztuce.

ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF Ag DOPED TiO_2 FILMS DEPOSITED BY RF PECVD METHOD

SŁAWOMIR OWCZAREK¹, ANNA SOBczyk-GUZENDA¹,
HIERONIM SZYMANOWSKI^{1*}, LUKAS VOLESKY²,
WITOLD JAKUBOWSKI¹, MACIEJ GAZICKI-LIPMAN¹

¹LODZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
1/15 STEFANOWSKIEGO STR., 90-924 LODZ, POLAND

²TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
2 STUDENSKA STR. 461-17 LIBEREC, CZECH REPUBLIC

*E-MAIL: HIERONIM.SZYMANOWSKI@P.LODZ.PL

Abstract

In present work RF PECVD (Radio Frequency Chemical Vapour Deposition) technique was used to prepare TiO_2 -Ag coatings. The purpose of preparing silver doped titanium dioxide coatings was to step up photocatalytic and antibacterial properties of this substance. Silver acetylacetonate was the precursor of silver ions. Thanks to temperature control it was possible to prepare coatings of different Ag contain at silicon substrates. The temperature was controlled so that not to exceed a few percentage amount of silver in the coating, because its favourable influence on TiO_2 coatings exists when concentration of silver ions is low. Coatings were examined under EDX (Energy Dispersive X-Ray) spectrometer to check atomic contain of elements. The results show that the percentage of Ag atoms increases directly proportionally to the temperature increase of its precursor. After exposition to UV radiation the water photo hydrophilic and bactericidal properties of coatings were measured. The water contact angle measurements have shown that super hydrophilic properties were obtained just after few minutes of UV radiation exposition. The coating of lowest silver contain (0,03%) exhibit the lowest water contact angle. In case of bactericidal studies the time of UV radiation (2 or 4 minutes) does not influence much the bacteria survival rate. Silver content is a more important factor - to big amount causes decreasing of antibacterial properties of the coating.

Keywords: titanium dioxide, silver, antibacterial properties, RF PECVD technique
[Engineering of Biomaterials, 128-129, (2014), 64-66]

Introduction

There are many applications for antibacterial coatings that significantly improve hygienic conditions, what is important to human life. Such coatings are used in covering medical instruments, floors, bathroom fittings or fabrics. One of the mostly used bactericidal agents are: TiO_2 , Ag, SiO_2 , ZnO and carbon nanotubes [1].

Antibacterial properties of silver have been known for about 6000 years. In the past silver vessels were used to store water and wine, cutlery was also made of silver. Hippocrates used silver to heal wounds [2]. In a contact with bacteria silver acts as catalyst which suppress the act of enzymes that are in charge of cellular respiration [3].

Titanium dioxide (TiO_2) exists in three polymorphic forms of which anatase is the one that exhibits very strong bactericidal properties. Under UV radiation a pair of electron and

Hipokrates stosował srebro do opatrywania ran [2]. Pierwiastek ten w kontakcie z bakterią działa jak katalizator hamujący działanie enzymów umożliwiających jej oddychanie [3].

Ditlenek tytanu (TiO_2) występuje w trzech odmianach polimorficznych, z których anataz prezentuje wyjątkowo silne działanie antybakteryjne. Pod wpływem promieniowania UV tworzy się para elektron – dziura elektronowa. Ich reakcja z wodą lub tlenem skutkuje powstaniem na powierzchni wolnych rodników, które mogą przerwać łańcuch DNA komórki bakteryjnej i tym samym doprowadzić do jej śmierci [4].

Domieszkowanie srebrem ditlenku tytanu prowadzi do zwiększenia jego aktywności fotokatalizacyjnej poprzez tworzenie pułapek elektronowych spowalniających proces rekombinacji pary elektron – dziura elektronowa [5]. Niniejsza praca obejmuje wytworzenie powłok TiO_2 domieszkowanych srebrem z wykorzystaniem techniki RF PECVD, a następnie ich zbadanie pod kątem składu atomowego, fotozwilżalności oraz bakterioobójczości.

Materiały i metody

Powłoki TiO_2 -Ag naniesione zostały na podłoża krzemowe z wykorzystaniem metody RF PECVD przy mocy wyładowania jarzeniowego równej 300 W i czasie procesu 60 min. Źródłem tytanu był ciekły czterochlorek tytanu (TiCl_4) znajdujący się w temperaturze 0°C . Jako gazu nośnego dla tego związku użyto argonu w ilości 1,5 sccm. Tlen wprowadzony został do komory w postaci gazu w ilości 70 sccm. Jako źródło srebra użyto związku stałego acetyloacetonianu srebra, którego temperatura dla poszczególnych procesów wynosiła 40, 60, 80, 100 lub 120°C . Ciśnienie w komorze w trakcie procesów wynosiło 0,24 Torr.

Pomiar atomowej zawartości poszczególnych pierwiastków w powłokach TiO_2 -Ag, w zależności od temperatury acetyloacetonianu srebra), wykonano za pomocą spektrometru EDX.

Pomiar kąta zwilżania dla powłok o różnej zawartości srebra wykonany został na próbkach nienaświetlanych. Następnie pomiaru dokonywano co 5 minut na próbkach naświetlanych lampą UV o natężeniu 16 mW/cm^2 . Cieczą zwilżającą była woda destylowana.

Badania przeżywalności bakterii przeprowadzono na bakterii *Escherichia coli* ze szczepu DH5 α . Zawiesinę bakteryjną w ilości 20 μl naniesiono na powłoki, które naświetlone zostały następnie promieniowaniem UV o natężeniu 16 mW/cm^2 . Dla każdego stężenia srebra w powłoce naświetlanie trwało 2 oraz 4 minuty.

Wyniki i dyskusja

W pomiarze składu elementarnego wykryto obecność takich pierwiastków jak srebro, tytan, tlen, węgiel i chlor. Na podstawie tych danych ustalono stosunek atomowej zawartości tlenu do tytanu, który wyniósł od 1,62 dla temperatury sublimatora 40°C do 2,74 dla 120°C . Z badań wynika, że zawartość tlenu i chloru w powłoce jest stała niezależnie od procesu i wynosi odpowiednio ok. 58% i 2%. Zgodnie z oczekiwaniami wraz ze wzrostem temperatury sublimatora rośnie zawartość srebra w powłoce i wynosi 0,03; 0,67; 1,1; 3,8 oraz 7,56%. Tą samą zależność wykazują atomy węgla (wartości od 4,7 do 10,2%). Zmiana zawartości srebra i węgla w powłoce jest niwelowana przez zawartość atomów tytanu.

Zmiany kąta zwilżania w czasie naświetlania światłem UV dla powłok TiO_2 -Ag przy trzech różnych stężeniach srebra przedstawiono na RYS. 1.

electron hole is created. Their reaction with water or oxygen creates free radicals, which are able to kill the bacteria by breaking its DNA structure [4].

Silver doping of titanium dioxide increases its photocatalytic activity by creating electron traps which increase recombination time of the electron - electron hole pair [5]. In current work silver doped TiO_2 coatings were prepared by RF PECVD technique. Their atomic content, photohydrophilicity and bactericidal properties were measured.

Materials and methods

TiO_2 -Ag coatings were deposited on silicon substrates by RF PECVD (Radio Frequency Chemical Vapour Deposition) technique at 300 W of glow discharge power and process duration of 60 minutes. Liquid titanium tetrachloride (TiCl_4) at the temperature of 0°C was the source of titanium. As a carrier of this compound, argon in the amount of 1,5 sccm was used. The oxygen flow rate was 70 sccm. A constant state silver acetylacetonate was used as a source of silver. Its temperature was 40, 60, 80, 100 or 120°C depending on the process. The pressure in the reactor chamber during processes was 0,24 Torr.

Atomic content of elements in the TiO_2 -Ag coatings, prepared in processes of different silver acetylacetonate temperature, was measured by EDX (Energy Dispersive X-Ray) spectrometer.

For coatings of different silver amount which were kept in the dark, water contact angle was measured. The next measurements were made every 5 minutes of UV radiation of the intensity of 16 mW/cm^2 . As a damping liquid a dehydrated water was used.

The bactericidal studies were conducted with the use of *Escherichia coli* bacteria, strain DH5 α . A suspension of bacteria in the amount of 20 μl was put on the coatings, which were later radiated by UV light of the intensity of 16 mW/cm^2 . The radiation took 2 and 4 minutes for each coating of different silver content.

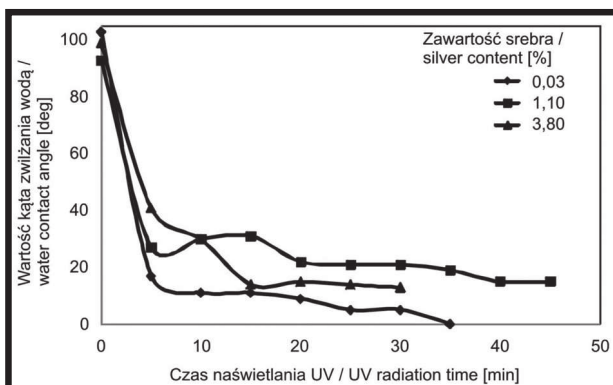
Results and discussions

Atomic content studies have shown that such elements as: silver, titanium, oxygen, carbon and chloride are present in the coatings. On the basis of the results, an atomic content of oxygen to titanium was determined. It equals from 1.62 for 40°C to 2.74 for 120°C sublimator temperature. The content of oxygen and chloride in the coating is constant for every process and equals ca. 58% and 2% respectively. As expected, an increase of sublimator temperature causes an increase of atomic content of silver in the coating, which equals: 0.03; 0.67; 1.1; 3.8 and 7.56%. The same dependency is observed in case of atomic content of carbon (values from 4.7 to 10.2%). Changes in silver and carbon atoms content is equalized by the content of titanium atoms.

Water contact angle values, for TiO_2 -Ag coatings of different silver content, in function of UV radiation time are shown on FIG. 1.

The water contact angle of not radiated coatings varies from 90 to 100 deg depending on the process. The highest increase of photohydrophilicity in case of all coatings was obtained during first 5 minutes of radiation. After 35 minutes of radiation the coating of the lowest silver content became super hydrophilic. For the other coatings the water contact angle decreased under 20 deg after 30 minutes.

Values of an average survival rate of bacteria after radiation for coatings of three different silver content is shown on FIG. 2.



RYS. 1. Wpływ czasu naświetlania UV na wartość kąta zwilżania dla różnych stężeń srebra w powłoce TiO₂-Ag.

FIG. 1. An effect of UV radiation on water contact angle for different silver content in TiO₂-Ag coating.

Kąt zwilżania powłok nienaświetlanych wynosi od 90 do 100 deg w zależności od procesu. Największy wzrost hydrofilowości dla wszystkich powłok uzyskano w przeciągu pierwszych 5 minut naświetlania. Całkowite rozplynięcie kropli uzyskano dla powłoki TiO₂ o najmniejszej zawartości srebra po upływie 35 minut od rozpoczęcia naświetlania. Dla pozostałych powłok kąt ten osiągnął wartość poniżej 20 deg po upływie 30 minut.

Zależność zmian przeżywalności bakterii po naświetlaniu powłok o trzech różnych stężeniach srebra przedstawia RYS. 2.

Najniższą przeżywalność wykazały powłoki TiO₂-Ag o zawartości srebra wynoszącej 0,03 i 1,1%. Przeżywalność bakterii na nich wyniosła poniżej 45%. Przeżywalność dla zawartości srebra 1,1% była niemal dwukrotnie niższa niż dla 3,80% zawartości tego pierwiastka w powłoce. Wydłużenie czasu naświetlania z 2 do 4 minut nie wpłynęło znacząco na poprawę efektu bakteriobójczości.

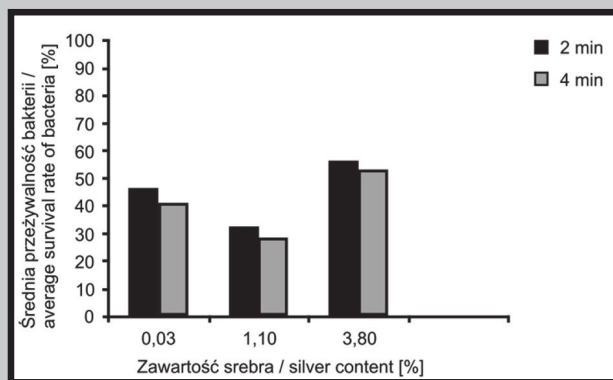
Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- możliwe jest wykonanie domieszkowanych srebrem powłok TiO₂ wykazujących właściwości fotokatalityczne i bakteriobójcze za pomocą techniki RF PECVD z wykorzystaniem związku stałego jako źródła domieszki.
- temperatura sublimatora wpływa bezpośrednio na ilość domieszki w powłoce.
- pomimo antybakteryjnych właściwości srebra najsilniejszy efekt bakteriobójczy zaobserwowano dla niskiej jego zawartości w powłoce (ok.1%).

Podziękowania

Badania przedstawione w niniejszej pracy były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu No N 508 482 638.



RYS. 2. Przeżywalność bakterii *E. coli* po 2 i 4 minutach naświetlania UV na powłokach TiO₂ o różnej zawartości srebra.

FIG. 2. An average survival rate of *E. coli* bacteria after 2 and 4 minutes of UV radiation on silver doped TiO₂ coatings of different Ag content.

TiO₂-Ag coatings of 0.03 and 1.1% silver content exhibit the lowest survival rate of bacteria (lower than 45%). The survival rate for 3.8% content of silver was almost twice as big as for 1.1%. An increase of the radiation time from 2 to 4 minutes did not influence much the bactericidal effect.

Conclusions

From the results presented above the following conclusions are to be drawn:

- With the help of RF PECVD technique and use of constant state compound as a dopant source, it is possible to prepare silver doped TiO₂ coatings characterized with photocatalytic and bactericidal properties.
- The temperature of sublimator effects directly an amount of dopant in the coating.
- The strongest antibacterial activity was observed for low content of silver in the coating, although silver is known as a strong bactericidal element.

Acknowledgments

The work was supported by the National Science Centre in the framework of the project No N 508 482 638.

Piśmiennictwo

References

- [1] Duncan T. V.: Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (2011) 1-24.
- [2] Alexander W. J. : History of the medical use of silver. *Surgical Infections* 10(3) (2009) 289-292.
- [3] Kong H., Jang J. : Antibacterial properties of novel poly(methyl methacrylate) nanofiber containing silver nanoparticles. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids* 24 (2008) 2051-2056.
- [4] Kubacka A., Ferrer M., Martinez-Arias A., Fernandez-Garcia M.: Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: study of *Escherichia coli* inactivation. *Applied catalysis B: Environmental* 84 (1, 2) (2008) 87-93
- [5] Seery M. K., George R., Floris P., Pillai S. C. : Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry* 189 (2-3) (2007) 258-263.