

hydrostatic pressure prior to irradiation on the annealing characteristics of the VO defect in Si, *Mat. Sc. Eng. B*, 159-160, 122 (2009)

[14] Pintilie I., Fretwurst E., Lindstrom G., Stahl J.: Close to midgap trapping level in 60Co gamma irradiated silicon detectors, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (1), (2002), 165

[15] Vines L., Monakhov E.V., Jensen J., Kuznetsov A.Yu., Svensson B.G.: Formation and annealing behavior of prominent point defects in MeV ion implanted n-type epitaxial Si, *Mat. Sc. Eng. B*, 159-160, (2009), 177

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE NANOPROSKÓW Al_2O_3 -Ag WYTWORZONYCH METODĄ ROZKŁADU TERMICZNEGO-REDUKCJI ORAZ IMPREGNACJI NANOSREBREM KOLOIDALNYM

Agata Sidorowicz¹⁾, Agnieszka Jastrzębska²⁾, Andrzej Olszyna²⁾, Antoni Kunicki³⁾

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: sidorowicz@itme.edu.pl

²⁾ Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

³⁾ Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 75, 00-662 Warszawa

Praca miała na celu zbadanie wpływu warunków wytwarzania nanoproszków Al_2O_3 -Ag jak również ilości dodanego srebra na ich właściwości fizyczne [1].

Nanoproszki Al_2O_3 -Ag zostały wytworzone metodą rozkładu termicznego-redukcji. W pierwszym etapie otrzymany prekursor poddano wygrzewaniu w temperaturze 700°C w atmosferze powietrza przez 24 h. Następnie, produkt pośredni Al_2O_3 -Ag₂O poddano redukcji w temperaturze 700°C w atmosferze wodoru przez 2 h w celu uzyskania produktu końcowego- nanoproszku Al_2O_3 -Ag. Metoda ta pozwoliła na otrzymanie serii próbek $Al_2O_3 + x$ wag% Ag ($x = 0.30, 1.35, 2.84, i 12.55$).

W celach porównawczych wytworzono również nanoproszki Al_2O_3 -Ag metodą impregnacji nanoproszku Al_2O_3 nanosrebrem z układu koloidalnego nanosrebro-hexan. Metodą tą otrzymano serię próbek $Al_2O_3 + x$ wag% Ag ($x = 0.30, 1.40, 2.85, oraz 12.70$).

Otrzymane nanoproszki Al_2O_3 -Ag poddano analizie takich parametrów fizycznych jak powierzchnia właściwa, objętość i rozmiar porów, a także gęstość rzeczywista. Produkty obu metod charakteryzują się znacznie rozwiniętą powierzchnią właściwą (ponad 200 m²/g) oraz dużą objętością porów (0,4–1,1 cm³/g).

Słowa kluczowe: nanoproszki Al_2O_3 -Ag

Physical properties of Al_2O_3 -Ag nanopowders produced by thermal decomposition-reduction and colloidal nanosilver impregnation

The main aim of this work was to investigate the influence of Al_2O_3 -Ag production parameters and Ag percentage addition on surface morphology and physical properties of the middle as well as final product.

The Al_2O_3 -Ag nanopowders were produced by two methods. The first one, thermal decomposition-reduction allowed receiving the series of samples: $Al_2O_3 + x$ wt% Ag ($x = 0.30, 1.35, 2.84, and 12.55$).

The second, was colloidal nanosilver-hexane impregnation. This method allowed receiving the series of samples: $Al_2O_3 + x$ wt% Ag ($x = 0.30, 1.40, 2.85, and 12.70$).

Morphology and physical properties were examined using scanning electron microscope, nitrogen sorption measurements and helium pycnometer.

Both methods allow to obtain Al_2O_3 -Ag nanopowders with comparable average particle size (between 40 and 100 nm), large specific BET surface area (over 200 m²/g) and large open porosity volume (between 0.4 - 1.1 cm³/g).

Keywords: Al_2O_3 -Ag nanopowders

1. WSTĘP

Srebro już od czasów starożytnych uznawane było jako środek leczniczy. W antycznym Rzymie rany wyższej rangi legionistów okładano srebrnymi monetami, dzięki czemu szybko się goiły. Jony srebra nie wykazują toksyczności wobec komórek ludzkich, przy czym najczęściej używanym w lecznictwie związkiem srebra jest azotan srebra ($AgNO_3$), stosowany w zakresie stężeń od 0,01% do 10%. W roztworach o stężeniu 0,1% działa on bakterioobójczo głównie na szczepy Gram-dodatnie, natomiast roztwór dziesięciokrotnie rozcieńczony

działa ściągająco i jest bezpośrednio stosowany na błony śluzowe. W przypadku trudno gojących się ran stosowane są również opatrunki ze srebrem kationowym. Lokalizacja i czas trwania procesu w trudno gojących się ranach decydują o intensywności mechanizmów obronnych i rozprzestrzenianiu się zakażenia [2].

Srebro w postaci nanocząstek daje ostatnio duże nadzieje jako czynnik silnie antybakteryjny i immunostymulujący. Dzięki takim właściwościom jak bakterio i grzybobójczość możliwe jest stosowanie go jako środka antyseptycznego (biocyd) do farb wodorocieńczalnych [3]. Należy wspomnieć, że jego aktywność mikrobiologiczna zależy zarówno od wielkości jak i kształtu cząstek [4].

„Wolne” nanocząstki srebra są często niestosowalne w przypadku materiałów medycznych jak na przykład opatrunki. W takich przypadkach istotne jest uwalnianie srebra przez długi okres czasu. Taki „wolne” nanocząstki mogą łatwo ulegać usuwaniu z materiału w trakcie jego eksploatacji. W tym celu konieczne jest umieszczanie nanocząstek na powierzchni nośnika [5].

Zaatakowanie materiału konstrukcyjnego przez mikroorganizmy może spowodować jego odbarwienie, spękania, w skrajnych przypadkach jego zniszczenie. Dodatek nanosrebra do różnych materiałów konstrukcyjnych daje możliwość przedłużenia ich trwałości i wydłużenia żywotności wykonanych z nich produktów. Dotyczy to na przykład betonu, torketu, bloków betonowych, cegieł, płyt gipsowych itp. [6].

Wśród obojętnych nieorganicznych nośników godnym uwagi jest tlenek glinu. Jak dotąd do osadzania nanocząstek srebra używano jedynie takich jego form jak: porowate kształtki [7], sfery [8] czy igły [5]. Jednakże mimo to, dla nośników takich jak tlenek glinu, będących w postaci nanocząstek, nie przeprowadzono jak dotąd szczegółowych testów.

Tak skomponowane materiały cały czas pozostają niedostatecznie scharakteryzowane. Dlatego też jako nośnik dla nanocząstek srebra w niniejszej pracy wybrano nanotlenek glinu.

Nanocząstki srebra osadzone na nośniku w postaci tlenku glinu wykorzystuje się także w materiałach absorpcyjnych używanych w gospodarstwach rolnych i hodowli zwierząt do likwidacji odorów zwierzęcych. Dodatek nanosrebra do tych materiałów absorpcyjnych zapewnia kontrolę mikrobiologiczną skutkującą redukcją nieprzyjemnych zapachów oraz wydłużeniem czasu użytkowania absorbentów. Układy oparte na tlenkach metali i osadzonych na ich powierzchni cząstkach srebra, stosuje się również

z powodzeniem w procesach epoksydacji etylenu oraz uwodornienia związków aromatycznych [9]. Połączenie nanocząstek srebra oraz ceramicznej osnowy stwarza ogromne możliwości zastosowania takich materiałów m.in. w katalizie.

Katalizatory srebrne składają się zwykle z trzech lub czterech komponentów: materiału nośnikowego, katalitycznie aktywnego srebra metalicznego, promotora oraz inhibitora stosowanego opcjonalnie, przy czym skład katalizatorów przemysłowych jest najczęściej zastrzeżony jako własność firm je stosujących. Tlenek glinu w katalizatorach przemysłowych pełni funkcję najczęściej nośnika, odpowiadając między innymi za rozwinięcie ich powierzchni właściwej, zwiększenie odporności mechanicznej katalizatora, wzrost stabilności procesu oraz modyfikację naniesionych na jego powierzchni składników aktywnych [6].

2. NANOPROSZKI Al_2O_3 -Ag

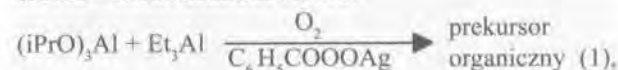
Do otrzymania próbek nanoproszków Al_2O_3 -Ag zostały wykorzystane dwie metody:

- metoda rozkładu termicznego - redukcji,
- metoda impregnacji nanosrebrem z wykorzystaniem układu koloidalnego nanosrebro – heksan.

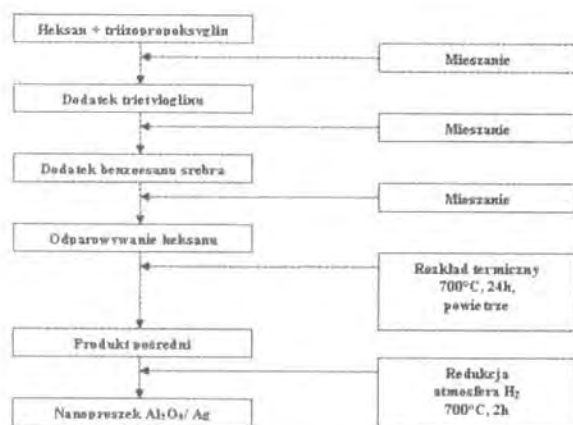
Nanocząstki srebra na podłożu w postaci nanoproszku tlenku glinu wytworzone zostały nowatorską w skali światowej metodą rozkładu termicznego-redukcji. Jest to metoda opracowana przy współpracy z zespołem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej oraz zastrzeżona złożeniem wniosku patentowego [10].

Zaletą metody rozkładu termicznego-redukcji jest jej prostota, łatwość kontroli (gwarancja zachowania pożądanego składu chemicznego) a także nieskomplikowana aparatura. Opracowany proces otrzymywania nanocząstek Al_2O_3 -Ag prowadzono w łatwym do zawrócenia rozpuszczalniku organicznym jakim jest heksan z wydajnością bliską 100%. Proces otrzymywania nanocząstek srebra osadzonych na nośniku w postaci nanotlenku glinu przedstawia Rys. 1.

Prekursor organiczny tlenku glinu syntezowano w reakcji mieszaniny związku glińnoorganicznego i alkoksylglinowego z tlenem z powietrza, który następnie modyfikowano organicznym związkiem srebra - benzoesanem srebra:



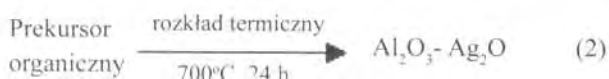
Po odparowaniu rozpuszczalnika, którym jest heksan, otrzymany proszek poddano procesowi roz-



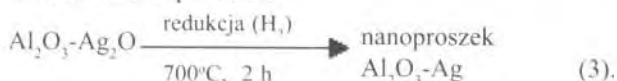
Rys.1. Schemat otrzymywania nanoproszków Al_2O_3 -Ag metodą rozkładu termicznego i redukcji.

Fig.1. Preparation of Al_2O_3 -Ag nanopowders by thermal decomposition and reduction method.

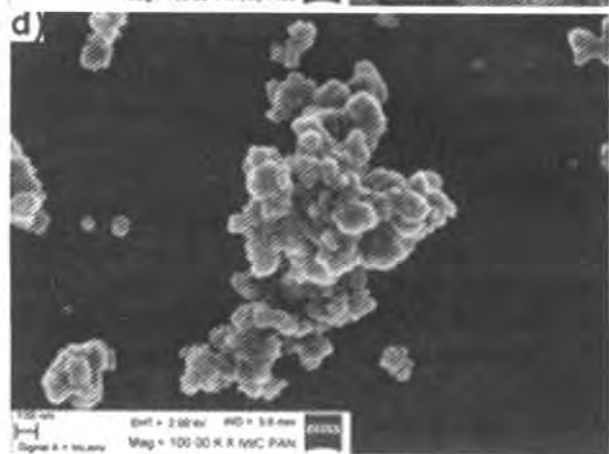
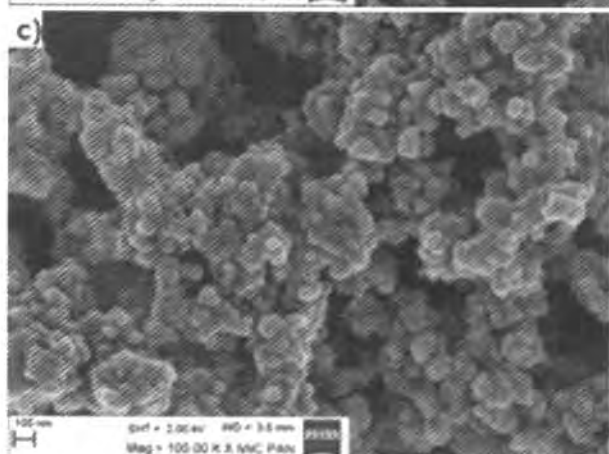
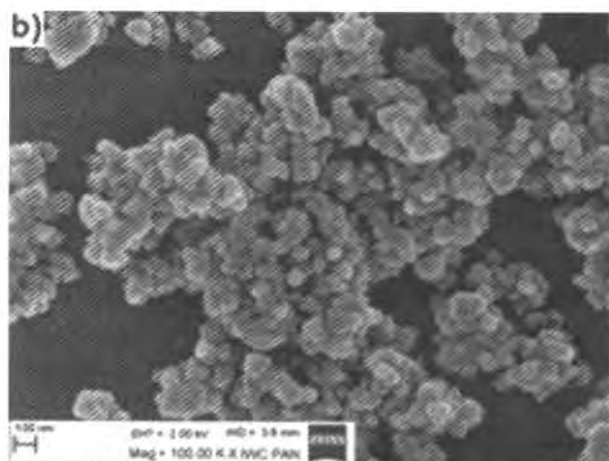
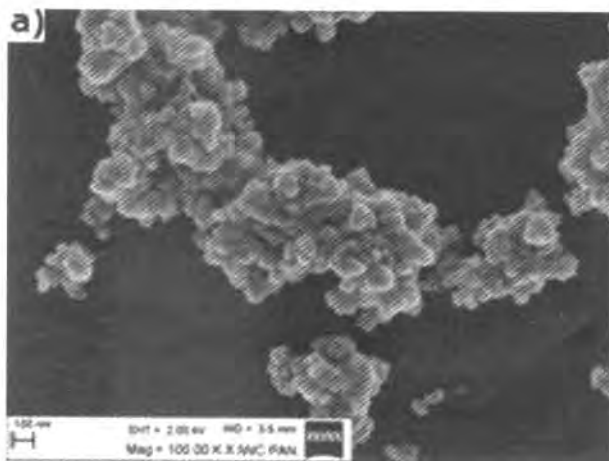
kładu termicznego w piecu muflowym HEATECH firmy Lab-Line Instruments. Proces rozkładu termicznego przeprowadzono w temperaturze 700°C przez 24 h w atmosferze powietrza:



Następnie powstały produkt pośredni poddano procesowi redukcji w atmosferze wodoru w temperaturze 700°C przez 2 h.



Powyższą metodą wytworzona została seria próbek $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\%$ wag Ag ($x=0.30, 1.35, 2.84, 12.55$). Otrzymane nanoproszki Al_2O_3 -Ag poddano obserwacjom przy użyciu mikroskopu skaningowego Zeiss LEO 1530 oraz analizie stereologicznej. Otrzymane dla tych nanoproszków obrazy SEM przedstawiono na Rys. 2, natomiast charakterystykę stereologiczną w Tab. 1.



Rys.2. Obrazy SEM nanoproszków Al_2O_3 -Ag zawierających a) 0,3%wag. Ag, b) 1,35%wag. Ag, c) 2,84%wag. Ag, d) 12,54%wag. Ag, otrzymanych metodą rozkładu termicznego – redukcji.

Fig.2. SEM images of the Al_2O_3 -Ag nanopowders with a) 0.3 wt.%, b) 1.35 wt.%, c) 2.84 wt.%, d) 12.54 wt.% Ag obtained by the thermal decomposition - reduction method.

Tabela 1. Zestawienie wyników analizy stereologicznej nanoproszków Al_2O_3 -Ag otrzymanych w procesie rozkładu termicznego i redukcji.

Table 1. Summary results of stereological analysis Al_2O_3 -Ag nanopowders obtained by the thermal decomposition-reduction method.

Na- zwa prób- ki	Ag [%wag]	Temperatura redukcji [°C]	Średnia wielkość cząstki [nm]	Odchylenie standar- dowe średniej wiel- kości cząstki [nm]	Średnia wielkość aglomeratów [nm]	Odchylenie standar- dowe średniej wielkości aglomeratu [nm]
Ag_1	0,3	700	48	13	388	285
Ag_2	1,35	700	45	15	310	132
Ag_3	2,84	700	41	15	505	222
Ag_4	12,55	700	59	17	962	609

Na podstawie obrazów uzyskanych z mikroskopu skaningowego (Rys. 1) oraz wyników analizy stereologicznej (Tab. 1) można zauważyć, że średnia wielkość cząstek nanoproszków Al_2O_3 -Ag zawiera się w przedziale 41 - 59 nm przy odchyleniu standardowym ~ 15 nm. Wszystkie próbki charakteryzują się również obecnością aglomeratów. Jednak w przypadku nanoproszku Al_2O_3 -Ag o największym udziale srebra obserwuje się największą ilość aglomeratów, których średnia wielkość wynosi 962 nm przy odchyleniu standardowym 609 nm.

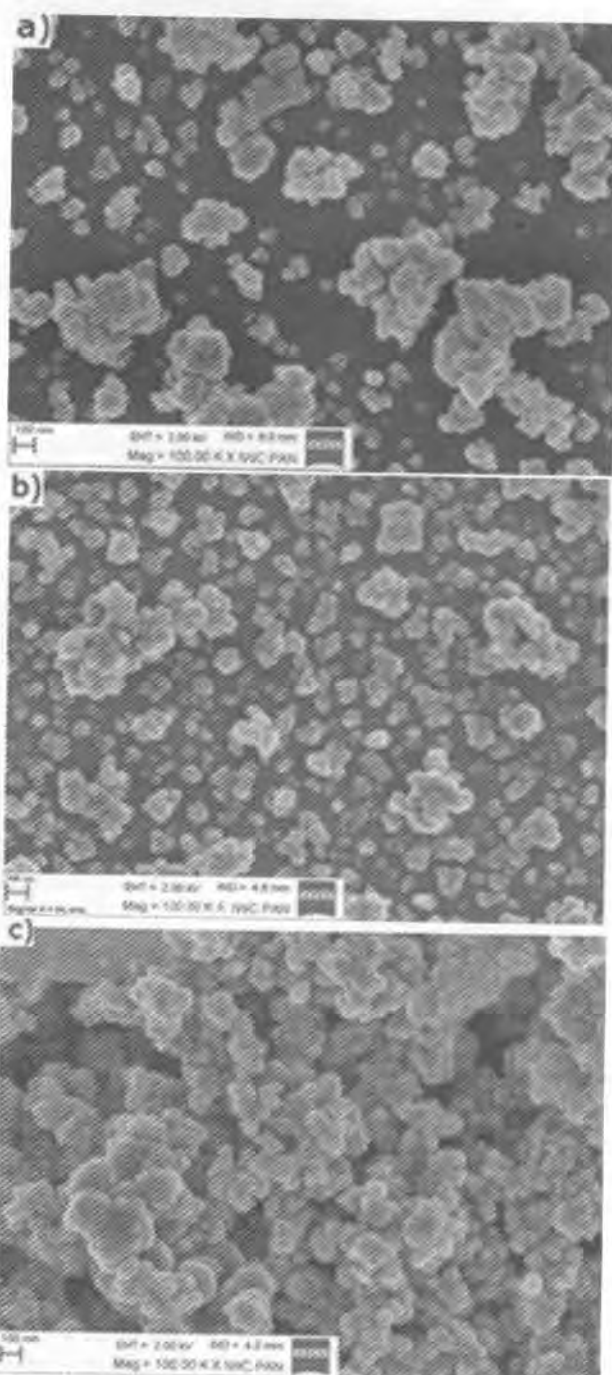
Alternatywną metodą osadzania nanocząstek srebra na powierzchni ceramicznego nośnika jest metoda impregnacji z wykorzystaniem układu koloidalnego nanocząstek srebra. Metodę impregnacji nanoproszku Al_2O_3 nanosrebrem koloidalnym użyto w celu porównania m.in. właściwości fizycznych nanoproszków Al_2O_3 -Ag otrzymanych tą metodą z właściwościami nanoproszków otrzymanych metodą rozkładu termicznego - redukcji.

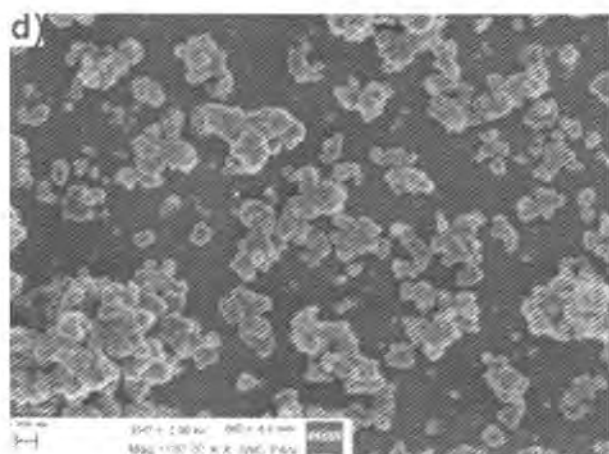
Do heksanu dodano nanosrebro w postaci proszku otrzymując układ koloidalny nanosrebro- heksan o ciemno żółtym odcieniu. Następnie dodano do niego wcześniej otrzymany tlenek glinu. Układ mieszano przez 5 min w homogenizatorze ultradźwiękowym stosując impuls 2/2 sek. Otrzymaną zawiesinę osuszono, a otrzymany nanoproszek Al_2O_3 -Ag zebrano w celu przeprowadzenia analizy. Jako nośnika dla nanocząstek Ag użyto nanoproszek Al_2O_3 wytworzony wcześniej metodą rozkładu termicznego.

Metodą tą, otrzymano cztery próbki Al_2O_3 + x %wag. Ag (x = 0.30, 1.40, 2.85, 12.70). Do syntezy metodą impregnacji nanocząstek tlenku glinu srebrem koloidalnym, dzięki uprzejmości dr. Pawła Uznańskiego z Łódzkiego Centrum Badań

Molekularnych i Makromolekularnych PAN, zastosowano nanocząstki srebra stabilizowane kwasem mirystynowym ($C_{14}H_{28}O_2$). Kwas mirystynowy, jest to nieszkodliwy, nasycony kwas tłuszczowy występujący naturalnie m.in. w nasionach muskatowca, oleju kokosowym oraz palmowym. Stabilizacja nanocząstek srebra przy pomocy kwasu mirystynowego umożliwiła otrzymanie układu koloidalnego nanosrebro-heksan, o założonym udziale wagowym nanosrebra.

Otrzymane nanoproszki Al_2O_3 -Ag również poddano obserwacjom przy użyciu mikroskopu skaningowego oraz analizie stereologicznej.





Rys. 3. Obrazy SEM nanoproszków Al_2O_3 -Ag zawierających a) 0,3% wag. Ag, b) 1,4% wag. Ag, c) 2,85% wag. Ag, d) 12,77% wag. Ag, otrzymanych metodą impregnacji z układu koloidalnego nanosrebro-heksan.

Fig.3. SEM images of the Al_2O_3 -Ag nanopowders with a) 0.3 wt.% Ag, b) 1.4 wt.% Ag, c) 2.85 wt.% Ag, d) 12.77 wt.% Ag obtained by the colloidal nanosilver impregnation method.

Tabela 2. Zestawienie wyników analizy stereologicznej nanoproszków otrzymanych metodą impregnacji nanosrebra z układu koloidalnego nanosrebro-heksan.

Table 2. Summary results of stereological analysis of nanopowders obtained by the colloidal nanosilver impregnation method from the colloidal system nanosilver-hexane.

Nazwa próbki	Ag [%wag]	Średnia wielkość cząstki [nm]	Odchylenie standardowe średniej wielkości cząstki [nm]	Średnia wielkość aglomeratów [nm]	Odchylenie standardowe średniej wielkości aglomeratu [nm]
Al_2O_3 -Ag_koloid_1	0,3	59	16	310	170
Al_2O_3 -Ag_koloid_2	1,4	66	13	310	140
Al_2O_3 -Ag_koloid_3	2,85	63	19	389	96
Al_2O_3 -Ag_koloid_4	12,7	95	37	520	210

Na podstawie uzyskanych zdjęć (Rys. 3) oraz analizy stereologicznej (Tab. 2) można stwierdzić, że nanoproszki Al_2O_3 -Ag wytworzone metodą impregnacji Al_2O_3 srebrem koloidalnym charakteryzują się średnią wielkością cząstek w zakresie 59-95 nm przy odchyleniu standardowym ~ 21 nm. Także i w tym przypadku można zauważyć obecność aglomeratów. Próbka Al_2O_3 -Ag_koloid_4 zawierająca 12,7% wag srebra wyróżnia się największym udziałem aglomeratów spośród pozostałych próbek. Średnia wielkość

aglomeratów tej próbki jest \sim dwukrotnie większa w porównaniu do pozostałych próbek i wynosi 520 nm przy odchyleniu standardowym 210 nm.

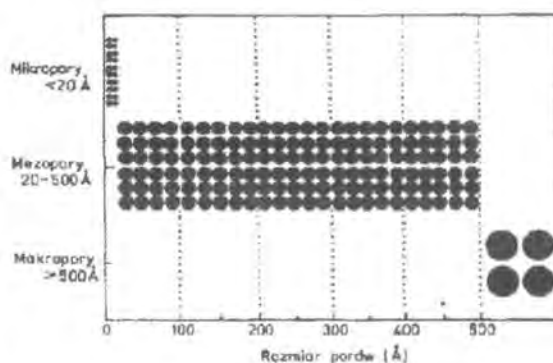
3. METODYKA BADAŃ

Badania powierzchni właściwej nanoproszków przeprowadzono wykorzystując wyznaczone eksperymentalnie izotermie sorpcji fizycznej azotu. W tym celu użyto aparatu Quadrasorb-SI firmy Quantachrome. Przed pomiarem próbki odgazowywano 48 h. w temperaturze 350°C. Pomiary adsorpcji i desorpcji azotu na powierzchni nanocząstek prowadzono w pełnym zakresie ciśnienia względnego, przy czym proces adsorpcji odbywał się w temperaturze -195,8°C a proces desorpcji w temperaturze pokojowej. Badania wykonywane były przy użyciu metody BET (Brunauer, Emmett i Teller), która oparta jest na niskotemperaturowej adsorpcji azotu i pozwala na wyznaczenie powierzchni właściwej oraz metody BJH (Barreta, Joynera i Halenda) pozwalającej wyznaczyć rozkład wielkości porów badanego proszku.

Pomiędzy takimi wielkościami jak powierzchnia właściwa oraz porowatość istnieje dość ścisły związek. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) ze względu na zróżnicowane wielkości porów podzieliła je na trzy grupy (Rys. 4):

- mikropory o rozmiarach poniżej 20 Å (2 nm),
- mezopory o rozmiarach między 20-500 Å (2-5 nm),
- makropory o rozmiarach powyżej 500 Å (50 nm).

Z uwagi na to, iż wyznaczone doświadczalnie izotermie adsorpcji mogą posiadać zróżnicowane kształty Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej



Rys. 4. Klasyfikacja rozmiarów porów [11].

Fig. 4. Classification of pore sizes [11].

(IUPAC) sklasyfikowała również izotermy według ich typów (Rys. 5a). Izoterma I - zwana izotermą Langmuira pojawia się w przypadku adsorbentów mikroporowatych. Izotermy II, III są charakterystyczne dla adsorbentów makroporowatych, gdzie najczęściej spotykana jest izoterma II, a izoterma III pojawia się rzadziej i odpowiada bardzo słabym oddziaływaniom adsorbat-adsorbent. Izotermy IV oraz V pojawiają się jako pętle histerezy, co jest związane z kondensacją kapilarną w mezoporach. Izoterma V jest rzadko spotykana. Występuje dla adsorbentów o słabym oddziaływaniu z adsorbentem. Izoterma VI charakteryzuje się etapową adsorpcją wielowarstwową na jednorodnej powierzchni nieporowatej.

Zdarza się, że powstałe izotermy nie przypominają żadnego typu izoterm, dlatego też IUPAC zatwierdziła cztery typy pętli histerezy (Rys. 5b).

Typ H1 jest charakterystyczny dla porów o kształcie cylindrycznym o stosunkowo niezmiennym

przekroju. Ponadto, pory w przypadku tego typu izotermy mogą przybierać różne kształty. Najczęściej spotykanym typem histerezy jest typ H2 w którym pory przypominają kształtem „kałamarz”. Typ ten odpowiada także sferycznym porom z otwartymi końcami oraz ze znacznymi przewężeniami wewnętrznymi. Typ H3 zależy od kondensacji kapilarnej występującej między dwiema płaszczyznami. W przypadku bardzo wąskich porów, które powstały między dwoma płaszczyznami mamy do czynienia z histerezą typu H4 [11].

Badania gęstości rzeczywistej przeprowadzono metodą piknometryczną przy użyciu piknomtru helowego firmy Quantachrome Instruments, przystosowanego do pomiaru objętości i gęstości ciał stałych.

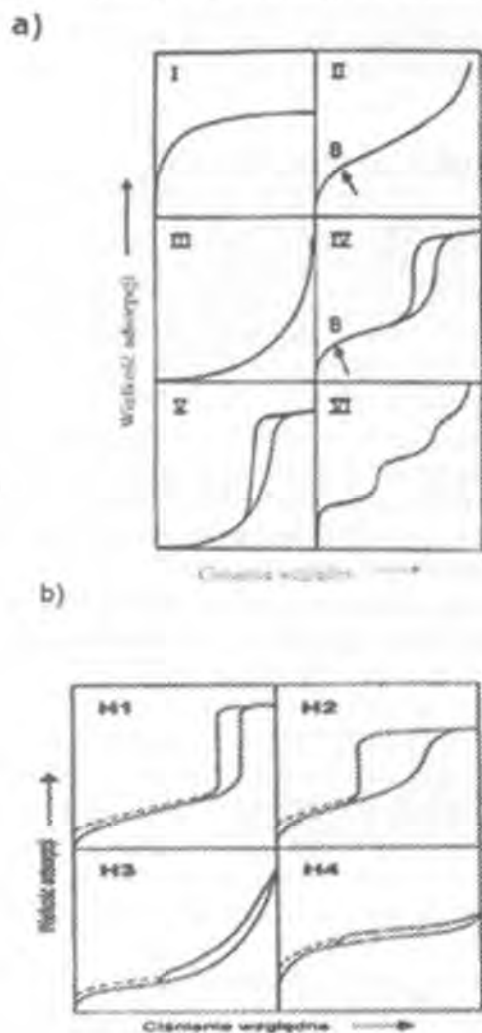
4. WYNIKI

W celu charakteryzacji fizycznej otrzymanych nanoproszków Al_2O_3 -Ag przeprowadzono badania wybranych parametrów fizycznych takich jak: powierzchnia właściwa, objętość i rozmiar porów, a także gęstość rzeczywista.

Z uzyskanych izoterm sorpcji fizycznej azotu na powierzchni nanoproszków Al_2O_3 -Ag otrzymanych metodą rozkładu termicznego - redukcji (Rys. 6) można zauważyć, iż izotermy adsorpcji-desorpcji azotu otrzymane dla badanych nanoproszków opisane są w literaturze przedmiotu jako typ H3, odpowiadający kształtowi porów typu „butelkowego” (według IUPAC). Jedynie nanoproszek Al_2O_3 -Ag zawierający 12,54% wag srebra charakteryzuje się innym kształtem izotermy - typem H1. W tego typu izotermie pory mogą przybierać różne kształty. Jednak przy największych ciśnieniach względnych obserwuje się znaczną różnicę między objętościami zaadsorbowanego i zdesorbowanego gazu, co może świadczyć o obecności porów o dużej średnicy.

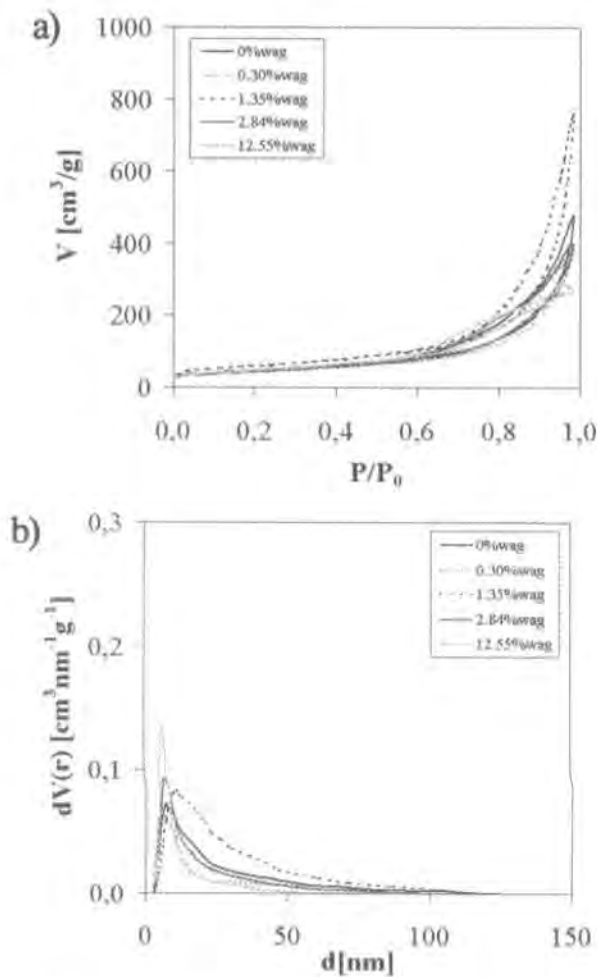
Średnia wielkość poru wynosi ~ 10 nm. Spośród otrzymanych nanoproszków, próbka zawierająca 0,3% wag srebra posiada najszerszy rozkład wielkości porów. Oprócz mniejszych mezoporów (2 - 5 nm) obserwuje się dla tej próbki znaczny udział większych mezoporów (5 - 40 nm). Przy czym objętość mezoporów stopniowo maleje wraz ze wzrostem dodatku nanocząstek srebra co świadczy o tym, że osadzają się one w pierwszej kolejności w większych mezoporach, a następnie na powierzchni nanocząstek tlenku glinu.

Dla nanoproszków Al_2O_3 -Ag otrzymanych metodą rozkładu termicznego - redukcji wyznaczono



Rys.5. Typy izoterm według klasyfikacji IUPAC [11].

Fig. 5. Types of isotherms by the IUPAC classification [11].



Rys. 6. Porównanie izoterm adsorpcji-desorpcji (a) oraz rozkładów wielkości porów (b) nanoproszków Al_2O_3 -Ag otrzymanych metodą rozkładu termicznego – redukcji.

Fig. 6. The comparison of adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) Al_2O_3 -Ag nanopowders obtained by the thermal decomposition- reduction method.

również powierzchnię właściwą mieszczącą się w zakresie 148,5 - 208 m^2/g . Wartości gęstości rzeczywistej nanoproszków Al_2O_3 -Ag mieszczą się w przedziale 2,706 - 4,7767 g/cm^3 . Największą gęstością charakteryzuje się nanoproszek posiadający największy udział wagowy dodatku srebra (Tab. 3). Natomiast największą powierzchnią właściwą charakteryzuje się próbka o udziale 1,40%wag srebra.

Izotermy sorpcji fizycznej azotu zostały także uzyskane dla nanoproszków Al_2O_3 -Ag otrzymanych metodą impregnacji nanocząstek srebra z układu koloidalnego nanosrebro-heksan (Rys. 7). Można zaobserwować iż nanoproszki Al_2O_3 -Ag również w tym przypadku zaabsorbowały podobną ilość azotu (~ 350-400 cm^3/g). Otrzymane izotermy adsorpcji - desorpcji azotu badanych nanoproszków mają

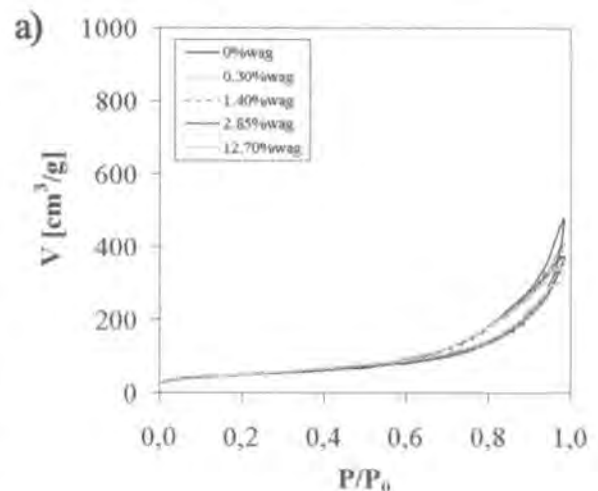
Tabela 3. Zestawienie wartości powierzchni właściwej, objętości i średniej wielkości porów a także gęstości rzeczywistej nanoproszków Al_2O_3 -Ag otrzymanych metodą rozkładu termicznego - redukcji.

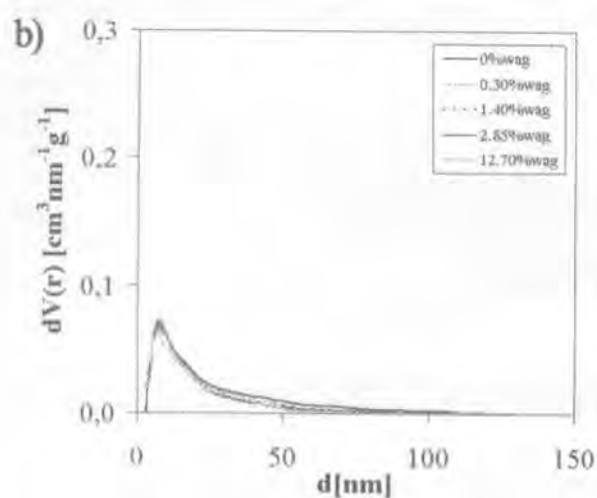
Table 3. Summary of values of the analysis of the surface area, volume and average pore size and density of Al_2O_3 -Ag nanopowders obtained by the thermal decomposition-reduction method.

Metoda wytwarzania	Ag [%wag]	$S_{0,1}$ [m^2/g]	V_{tot} [cm^3/g]	$\bar{D}_{(tot)}$ [nm]	$\rho_{zestawienie}$ [g/cm^3]
rozkład termiczny - redukcja	0,30	148,50±0,02	0,6163	11	3,4141
	1,40	208,00±0,01	1,1990	11	2,9240
	2,80	157,60±0,02	0,6424	7	2,7066
	12,55	172,90±0,03	0,4563	6	4,7767
układ koloidalny nanosrebro - heksan	0,30	179,90±0,01	0,7583	8	3,4069
	1,40	168,30±0,01	0,6396	8	3,4314
	2,85	176,10±0,02	0,5878	8	3,4666
	12,70	184,50±0,04	0,5833	7	3,7152

kształt odpowiadający typowi H3, który jest charakterystyczny dla porów kształtu „butelkowego”. Jedynie próbka o największym udziale dodatku srebra (12,7%wag Ag) znacznie różni się kształtem od pozostałych nanoproszków. Również i w tym przypadku może to być spowodowane obecnością porów o dużo większej średnicy niż pory w pozostałych nanoproszkach Al_2O_3 -Ag. Natomiast ich średnia wielkość poru równa jest ~ 7,7 nm. Wszystkie próbki charakteryzują się obecnością mniejszych i większych mezoporów. Przy czym, nanoproszek Al_2O_3 -Ag zawierający 0,3%wag srebra posiada najszerszy rozkład ich wielkości.

Nanoproszki Al_2O_3 -Ag otrzymane metodą impregnacji nanocząstek srebra z układu koloidalnego





Rys. 7. Porównanie izoterm adsorpcji - desorpcji (a) oraz rozkładów wielkości porów (b) nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ otrzymanych metodą z wykorzystaniem układu koloidalnego nanosrebro-heksan.

Fig. 7. The comparison of adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ nanopowders obtained by the use of colloidal nanosilver-hexane system.

nanosrebro-heksan charakteryzują się powierzchnią właściwą w zakresie 168-184 m^2/g , największą jej wartość uzyskano dla próbki o największym 12,77% wag dodatku srebra. Gęstość rzeczywista tych nanoproszków mieści się natomiast w przedziale 3,4069 - 3,7152 g/cm^3 (Tab. 3).

3. WNIOSKI

Porównując obie metody otrzymywania nanocząstek srebra na nośniku w postaci nanotlenku glinu można stwierdzić, iż metodą rozkładu termicznego i redukcji oraz metodą impregnacji nanosrebra na nanoproszku Al_2O_3 z układu koloidalnego nanosrebro-heksan, możliwe jest wytworzenie nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ charakteryzujących się zadowalającymi wartościami parametrów fizycznych.

Izotermy sorpcji fizycznej azotu wyznaczone dla nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ otrzymanych metodami rozkładu termicznego - redukcji, oraz impregnacji nanosrebra na nanoproszku Al_2O_3 z układu koloidalnego nanosrebro-heksan charakteryzują się obecnością porów typu „butelkowego” (typ H3). Próbki otrzymane metodą rozkładu termicznego - redukcji zaadsorbowały większą ilość gazu (300 - 800 cm^3/g) w porównaniu do nanoproszków otrzymanych drugą metodą w (350 - 425 cm^3/g). Większa objętość zaadsorbowanego gazu świadczy o większej powierzchni

właściwej tych nanoproszków oraz większej średnicy porów o czym świadczą również uzyskane wartości powierzchni właściwej dla obu metod. W metodzie rozkładu termicznego i redukcji największą powierzchnię właściwą posiada próbka o udziale wagowym srebra równym 1,35% wynoszącą 208 m^2/g . Natomiast w metodzie impregnacji cząstkami nanosrebra z układu koloidalnego największą wartością powierzchni właściwej (184,5 m^2/g) charakteryzuje się nanoproszek z 12,7%wag dodatkiem srebra.

Natomiast nanoproszki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ o najmniejszym udziale wagowym srebra (0,3%wag) posiadają najszersze rozkłady wielkości większych mezoporów, przy czym obserwuje się stopniowe zmniejszenie ich objętości wraz ze wzrostem dodatku nanosrebra, które najbardziej widoczne jest dla nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ otrzymanych metodą rozkładu termicznego - redukcji.

Podziękowania

Praca wykonana została dzięki funduszom przyznanych przez Unię Europejską w ramach projektu „Program Rozwojowy Politechniki Warszawskiej” finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa a także dzięki funduszom przyznanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w ramach projektu badawczego Nr: N N507 469538. Składamy również podziękowania dr. Pawłowi Uznańskiemu z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, za wykorzystane w badaniach koloidalne nanocząstki srebra.

LITERATURA

- [1] Sidorowicz A. praca dyplomowa „Otrzymywanie i właściwości nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ ”
- [2] Sagripanti J.L.: Metal-based formulations with high microbicidal activity, *Applied Environ. Microbiol.*, 58, (1992), 3157
- [3] Głuszczo M., Szymański W., Ulańczyk S., Laskowski S.: Wpływ dodatku nanokoloidalnego srebra na pleśniooporność wodorozcieńczalnych powłok malarskich. *Ochrona przed korozją*, 5, (2007), 216-220
- [4] Sukdeb Pal, Yu Kyung Tak, Joon Myong Song: *Applied and Environmental Microbiology*, 73, (2007), 1712-1720
- [5] Buckley J.J., Gai P.L., Lee A.F., Olivi L., Wilson K.: Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*, *Chem. Commun.*, (2008), 4013

- [6] US Patent 6156329 „Stripped spent silver catalysts and novel uses thereof”
- [7] Wang G., Shi C., Zhao N., Du X.: Synthesis and characterization of Ag nanoparticles assembled in ordered array pores of porous anodic alumina by chemical deposition, *Mater. Letters*, 61, (2007), 3795
- [8] Esteban-Cubillo A., Dziab C., Fernandez A., Diaz L.A., Pecharroman C., Torrecillas R., Moya J.S.: Silver nanoparticles supported on alpha-, eta- and delta-alumina, *Journal of the Europ. Ceram. Soc.*, 26, (2006), 1-7
- [9] Ayame A., Uchida Y., Ono H., Miyamoto M., Sato T., Hayasaka H.: Epoxidation of ethylene over silver catalysts supported on α -alumina crystal carriers, *Appl. Catal. A: Gen.*, 244, (2003), 59-70
- [10] Kunicki A., Olszyna A., Sołgała A.: Wniosek Patentowy Nr P-386489.
- [11] Sarbak Z.: „Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo Naukowe UAM 2000

STRESZCZENIA ARTYKUŁÓW PRACOWNIKÓW ITME

Characterisation of phase transition in strontium barium niobate by Bond method

Wokulska A.¹, Pacek P.¹, Dec J.¹, Łukasiewicz Tadeusz², Świrkowicz Marek²

¹ Institute of Materials Science, University of Silesia, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

² Institute of Electronic Materials Technology, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Solid State Phenomena, 163 (2010), 264-267

The high quality $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) single crystals without any striations were obtained by Czochralski pulling method. The temperature dependence of the lattice parameters, of the investigated crystals was studied using a precision X-ray Bond's method. The angular precision of the goniometer 1 arcmin and metric value of $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54059292 \text{ \AA}$) allowed to obtain high precision and accuracy of lattice parameter measurements. The received results allowed to determine the Curie temperature and character of the phase transition in this material. The lattice parameter a monotonically increases and shows hardly visible inflection point at T_C when increasing the temperature. The temperature dependence of the lattice parameter c displays quite distinct temperature behaviour. Contrastingly, it decreases with increasing the temperature experiencing an evident anomaly in the vicinity of the structural phase transition point. Obtained value of the ferroelectric phase transition point is $T_C = 346 \pm 3\text{K}$.

Methylene blue interactions with chromosomal and plasmid DNA on screen-printed carbon electrodes

Palińska A.¹, Grodzka A.¹, Elzanowska H.¹, Kępska E.¹, Zwierkowska Elżbieta², Achmatowicz Selim², Maj-Żurawska M.¹

¹ Department of Chemistry, University of Warsaw, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

² Institute of Electronic Materials Technology, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Electroanalysis, 12, 22, (2010), 1306-1313

Methylene blue (MB) is a typical photosensitizing agent and a DNA hybridization indicator, but its modes of interaction with the DNA molecules are not clearly described, particularly in relation to its electrochemical oxidation signals. To probe the DNA-MB interactions we have used chromosomal salmon testes and supercoiled plasmid sc pUC19 DNA immobilized on home-made screen-printed electrodes (SPEs) and a wide range of MB concentrations, from nano- to micromolar. The applicability of the home-made screen-printed electrodes used for the DNA-MB studies were tested using standard calf thymus DNA. Two MB oxidation peak signals: MB(I) at ca. -0.18 V and MB(II) at 0 V vs. Ag/AgCl were detected within $\pm 10\text{-}15\%$ standard deviation, signals different from adsorbed MB signal (-0.25 V , $\text{pH } 4.7$). The MB(I) signal, seen when both DNAs were used, showed two plateaus, one at nano- and another at micromolar MB concentrations; these were accompanied by the changes in the oxidation signal at 0.98 V , usually attributed to guanine oxidation. In contrast, the MB(II) signal was only seen for salmon testes DNA, indicating various mode of MB interactions with chromosomal and plasmid DNA. In the presence of MB, the guanine related signal (G) at 0.98 V has been amplified significantly (10 x), allowing for the identification of the DNAs at low DNA concentrations, the feature particularly useful in the plasmid sc pUC19 detection. The use of another DNA intercalator, riboflavin (RF), aided in the identification of the relation between (MB)I, MB(II), and G oxidation signals.