

Agnieszka Jastrzębska^{1*}, Antoni Kunicki², Andrzej Olszyna³

^{1,3} Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

² Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: agnieszka.jastrzebska@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 17.02.2010

WPŁYW TEMPERATURY PROWADZENIA PROCESU ROZKŁADU TERMICZNEGO PREKURSORA NA WŁAŚCIWOŚCI OTRZYMANYCH NANOPROSZKÓW $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$

Nanocząstki srebra osadzone na nośniku w postaci nanotlenku glinu, posiadające dobre właściwości bakterio- i grzybobójcze, można otrzymać, opracowaną przez nas wcześniej, nowatorską metodą rozkładu termicznego-redukcji. Nasze wcześniejsze badania dowiodły, że jako produkt pośredni w wyniku procesu rozkładu termicznego organicznego prekursora otrzymuje się nanoproszek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$. Następujący po nim proces redukcji prowadzi do otrzymania nanoproszku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Stwierdzono, że kluczowym etapem determinującym morfologię i właściwości produktu finalnego (nanokompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$) jest rozkład termiczny organicznego prekursora. Dlatego też w celu dokładnego scharakteryzowania tego procesu zbadano wpływ temperatury jego prowadzenia na morfologię oraz takie parametry fizyczne, jak powierzchnia właściwa, porowatość oraz gęstość pozorną wytworzonego produktu pośredniego (nanoproszku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$).

Uzyskane wyniki wskazują, że temperatura prowadzenia procesu rozkładu termicznego organicznego prekursora w istotny sposób wpływa na morfologię i parametry fizyczne wytworzonych nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$. Średnia wielkość cząstki nanoproszków wygrzewanych w 700°C jest mniejsza średnio o 20 nm od tych wygrzewanych w 800°C . Również ich powierzchnia właściwa jest większa o ok. $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ i wynosi ponad $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ przy całkowitej objętości porów otwartych ok. $1,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Scharakteryzowanie etapu pośredniego procesu wytwarzania nanokompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ pozwoliło na ustalenie optymalnej temperatury wytwarzania nanocząstek materiału surowcowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ wynoszącej 700°C oraz minimalizację zjawiska aglomeracji i rozrostu nanocząstek tego materiału surowcowego do produkcji nanokompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Przewiduje się, że będzie to skutkowało również polepszeniem właściwości biobójczych wyprodukowanych nanokompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$.

Słowa kluczowe: nanotlenek glinu, nanosrebro, nanotlenek srebra, nanocząstki, nanoproszek, proces rozkładu termicznego - redukcji, proces rozkładu termicznego, wpływ temperatury, bioaktywność

THE EFFECT OF PRECURSOR THERMAL DECOMPOSITION TEMPERATURE ON PROPERTIES OF THE ACQUIRED $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ NANOPOWDERS

Nanosilver particles on nanoalumina support, having good antimicrobial properties, can be obtained by the innovatory thermal decomposition-reduction route, developed by us earlier. Our previous investigations have proved that as a result of thermal decomposition process $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ nanopowder has been obtained as a middle product. Subsequent reduction process leads to the acquirement of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ nanopowder. It was found that the key step determining morphology and properties of the final product ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ nanocomposite) was thermal decomposition of the organic precursor. That is why; due to provide complete characterization of this process the effect of its temperature on the morphology and physical parameters such as specific surface area, porosity and density of middle product ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ nanopowder) was investigated.

The obtained results indicate that temperature of organic precursor thermal decomposition process have a significant affect on morphology and physical parameters of produced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ nanopowders. Average particle size of the nanopowders held at a temperature of 700°C was smaller on about 20 nm than those, held at the temperature of 800°C . Also, their specific BET surface area was higher on about $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and was over $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ with the total open porosity on about $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Characterization of middle step of the nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ production process allowed determining optimal temperature of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ raw material nanoparticles, which was 700°C and enabled to minimalise agglomeration and nanoparticle growth phenomenon of this raw material in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ nanocomposite production. It is predicted that it will also result in improvement of biocidal properties of produced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ nanocomposites.

Keywords: nanoalumina, nanosilver, nanosilver oxide, nanoparticles, nanopowder, thermal decomposition - reduction process, thermal decomposition process, temperature effect, bioactivity

WPROWADZENIE

Produkty ceramiczne o nanometrycznych rozmiarach cząstek znajdują zastosowanie przede wszystkim do wytwarzania materiałów o lepszych lub zupełnie nowych właściwościach. Srebro w postaci nanocząstek daje ostatnio duże nadzieje jako czynnik silnie antybakteryjny i immunostymulujący, którego aktywność mikrobiologiczna zależy zarówno od wielkości, jak i kształtu cząstek [1]. Srebro koloidalne posiada działanie antyreumatyczne i przeciwzapalne. Zakres działania nanocząstek tego metalu obejmuje liczne bakterie Gram-dodatnie, Gram-ujemne oraz grzyby. W ostatnich latach udowodniono również niszczące działanie srebra w stosunku do wirusów, na drodze zaburzenia ich katalitycznej zdolności rozkładu lipidowo-białkowego [2]. Srebro *in vitro* wyzwała dodatkowo pożądaną odpowiedź immunologiczną i nie powoduje powstawania oporności [3]. Badania nad srebrem pozwalają twierdzić, że jest ono lekiem przyszłości m.in. w leczeniu raka. Srebro znalazło również zastosowanie w kosmetologii w leczeniu trądziku czy też łojotokowego zapalenia skóry [4]. Jednakże takie „wolne” nanocząstki są niestosowne w przypadku materiałów medycznych, jak np. opatrunki. W takim przypadku nanocząstki mogą być łatwo usuwane z materiału w trakcie jego eksploatacji, skutkując utratą jego właściwości bakteriobójczych. Należy wspomnieć, iż również ze względu na silne właściwości katalityczne srebra układy oparte na tlenkach metali i osadzonych na ich powierzchni cząstkach srebra stosuje się z powodzeniem w procesach epoksydacji etylenu oraz uwodornienia związków aromatycznych [5]. Wśród obrotowych nieorganicznych nośników interesujący jest tlenek glinu. Jak dotąd, do osadzania nanocząstek srebra używano jedynie takich jego form, jak porowate kształtki [6], sfery [7] czy igły [8]. 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 słabo scharakteryzowane. Dlatego też jako nośnik dla nanocząstek srebra wybrano nanotlenek glinu.

Nanocząstki $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ mogą służyć m.in. jako materiał surowcowy w produkcji nanokompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ o szerokim biobójczym spektrum działania, mogących znaleźć szerokie zastosowanie w medycynie, farmacji, filtracji, elektronice, optyce, katalizie, przemyśle petrochemicznym, a także szeroko rozumianej chemii gospodarstwa domowego. Szczegółowa charakteryzacja materiałów surowcowych do ich produkcji, a także wytwarzanie nowych - bardziej jednorodnych i o lepszych parametrach fizycznych jest istotne w celu polepszenia właściwości wytrzymałościowych czy biobójczych wytwarzanych nanokompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$.

WYTWARZANIE NANOPROZSKÓW $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$

Nanocząstki srebra osadzone na powierzchni nośnika w postaci nanotlenku glinu, posiadające dobre właściwo-

ści bakterio- i grzybobójcze można otrzymać, opracowaną przez nas wcześniej, nowatorską metodą rozkładu termicznego - redukcji [9, 10]. Nasze wcześniejsze badania składu fazowego wykazały, że w nanoproczku otrzymanym w wyniku rozkładu termicznego organicznego prekursora występują fazy gamma i eta tlenku glinu oraz tlenek srebra jednowartościowego (Ag_2O) [11]. Następujący po rozkładzie termicznym etap redukcji prowadzi natomiast do otrzymania nanoproczku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Stwierdzono, że etapem decydującym z punktu widzenia wpływu na morfologię i parametry fizyczne produktu końcowego jest etap rozkładu termicznego. Dlatego też celowe jest dokładniejsze scharakteryzowanie procesu rozkładu termicznego poprzez zbadanie wpływu temperatury jego prowadzenia na parametry fizyczne otrzymanego produktu pośredniego - nanoproczku $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$.

Prekursor tlenku glinu syntezowano w reakcji mieszaniny związku glinoorganicznego i alkoksyglinowego z tlenem z powietrza, który następnie modyfikowano organicznym związkiem srebra. Każdy otrzymany w wyniku reakcji proszek zmodyfikowanego prekursora, posiadający odpowiednio założony skład (0,32; 1,45; 3,05 oraz 13,48% wag. nanotlenku srebra), podzielono na dwie części. Kolejnym etapem procesu był rozkład termiczny zmodyfikowanych prekursorów prowadzony w piecu muflowym HEATECH firmy Lab-Line Instruments w temperaturze 700 lub 800°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza.

METODYKA BADAŃ

W wyniku reakcji chemicznej związków glinoorganicznych i alkoksyglinowych z tlenem z powietrza, a następnie przeprowadzonej modyfikacji związkiem srebra otrzymano organiczne prekursory nanocząstek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$. Krzywe rozkładu termicznego prekursorów wyznaczono metodą TGA z użyciem aparatu TGA Q500 firmy TA Instruments. Proces stopniowego ogrzewania próbki z szybkością 10°C/minutę prowadzono od temperatury pokojowej do 1000°C.

Badania morfologii nanoproczków przeprowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego LEO 1530 firmy Zeiss przy napięciu przyspieszającym 2,0 kV. Proszki napyłano cienką warstwą węgla przy użyciu napyłarki BAL-TEC SCD 005 z przystawką CEA 035. Celem badań mikroskopowych było uzyskanie jakościowych informacji o morfologii wytworzonych nanoproczków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ oraz ilościowej charakterystyki w postaci parametrów stereologicznych, a także rozkładów wielkości cząstek i aglomeratów. Opis ilościowy wykonano, stosując program komputerowy do analizy i obróbki obrazu mikrostruktury MicroMeter v.086b. Parametry stereologiczne mierzono dla pojedynczych przekrojów cząstek, a następnie wyznaczano średnią wielkość danego parametru. W analizie wyko-

rzystano także odchylenie standardowe, opisujące rozrzut mierzonych wartości. Wyznaczona średnia wielkość cząstki, nazywana również średnicą ekwiwalentną, w analizie stereologicznej opisywana jest jako średnica koła o tej samej powierzchni co powierzchnia analizowanej cząstki [12, 13].

Badania powierzchni właściwej nanoproszków przeprowadzono, wykorzystując wyznaczone eksperymentalnie izotermy sorpcji fizycznej azotu. W tym celu użyto aparatu Quadrasorb-SI firmy Quantachrome. Przed pomiarem próbki odgazowywano 48 godzin 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. W celu wyznaczenia wartości powierzchni właściwej posłużono się metodą Brunauera-Emmetta-Tellera i równaniem BET, pozwalającym na wyznaczenie wartości powierzchni właściwej w zakresie ciśnienia względnego P/P_0 od 0,05 do 0,35.

Analizę objętości i średnicy porów występujących w aglomeratach wytworzonych dla izoterm desorpcji przeprowadzono, wykorzystując metodę Barreta, Joynera i Halenda (BJH). Podstawą tej metody jest założenie, że w czasie kondensacji kapilarnej, przy ciśnieniu względnym $>0,4$, po utworzeniu monowarstwy adsorbentu na powierzchni ścianek poru, dalszy wzrost ciśnienia powoduje już tylko zwiększenie jej grubości.

Badania gęstości pozornej przeprowadzono metodą piknometryczną z użyciem piknomietru helowego firmy Quantachrome Instruments, przystosowanego do pomiaru objętości i gęstości rzeczywistej ciał stałych. Ośrodkiem wypierającym w trakcie trwania pomiaru był hel, co zapewniło większą dokładność pomiaru oraz, ze względu na małą średnicę atomów, wnikiwanie w pory o rozmiarach do 10^{-10} m.

Średnią wielkość cząstki d_{BET} wyznaczono, korzystając z otrzymanej eksperymentalnie powierzchni właściwej oraz gęstości pozornej nanoproszków, korzystając ze wzoru:

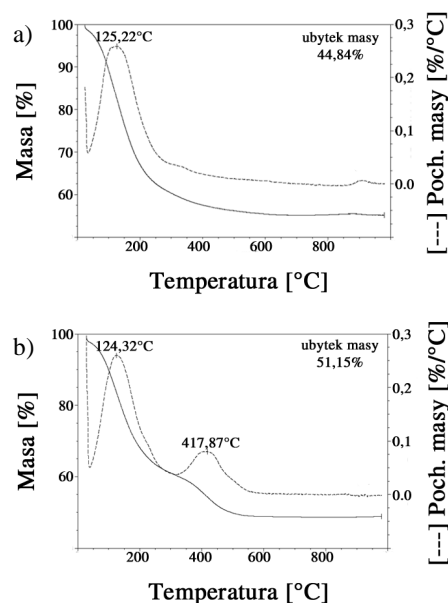
$$d_{BET} = \frac{6000}{(S \cdot \rho)} \quad (1)$$

gdzie: S - powierzchnia właściwa, $m^2 \cdot g^{-1}$; ρ - gęstość pozorna, $g \cdot cm^{-2}$.

WYNIKI BADAŃ

W celu wyznaczenia optymalnego zakresu temperatur przebiegu procesu rozkładu termicznego otrzymane w wyniku reakcji chemicznej prekursora organicznego poddano analizie termicznej metodą TGA. Przykładowe uzyskane krzywe TGA przedstawiono na rysunku 1. Zaprezentowane rezultaty badań TGA dowodzą, że ubytek masy prowadzący do powstania tlenku glinu alfa wynosi 44,84%, podczas gdy wytworzenie nanoproszku tlenku

glinu z dodatkiem nanotlenku srebra skutkuje powstaniem 51,15% ubytku masy. Zjawisko to spowodowane jest dodatkową obecnością w prekursorze organicznym związku srebra, którego rozkład termiczny obrazuje pik występujący przy ok. 418°C. Przy czym pik występujący na rysunkach 1a i 1b dla ok. 125°C pochodzi od rozkładu termicznego prekursora tlenku glinu, natomiast pik dla ok. 418°C (rys. 1b) pochodzi od rozkładu termicznego związku srebra.

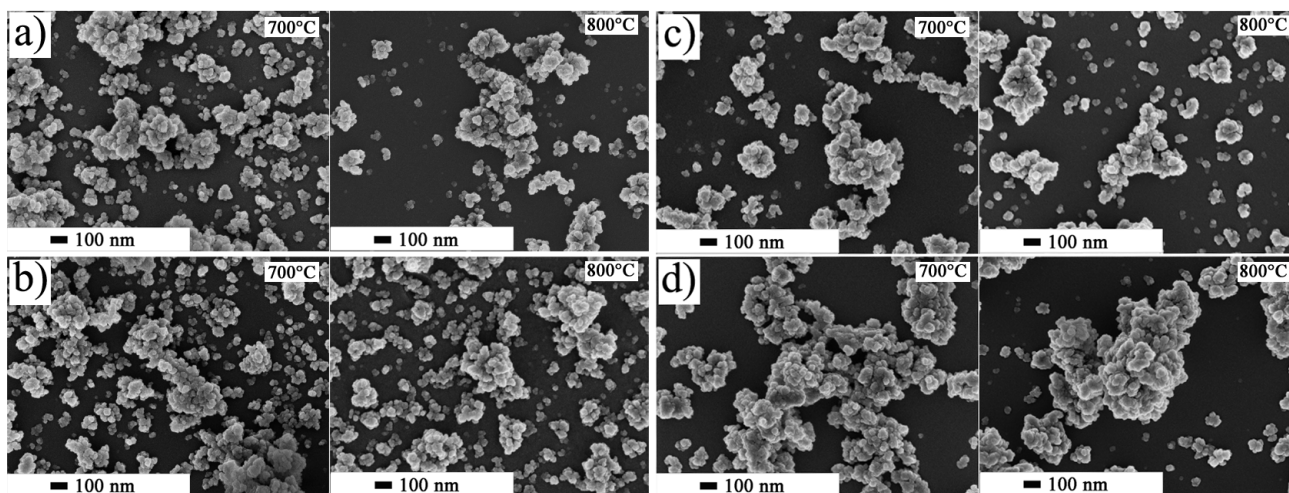


Rys. 1. Krzywe TGA rozkładu prekursora organicznego bez dodatku (a) oraz z dodatkiem związku srebra (b)

Fig. 1. TGA curves of the organic precursor decomposition without (a) and with silver compound addition (b)

Wyznaczona wartość eksperymentalna ubytku masy organicznego prekursora tlenku glinu bez dodatku związku srebra (rys. 1a), wynosząca ok. 45%, wskazuje na niepełne utlenienie wiązań Al-C oraz obecność w prekursorze połączeń alumoksanowych typu Al-O-Al, oprócz występujących w przewodzie trietoksyglinu i triizopropoksyglinu. Powyższe wyniki są zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi wydajności procesu rozkładu termicznego organicznych związków glinu. Widoczny na krzywych TGA zakres temperaturowy procesu rozkładu termicznego, prowadzący do powstania pożądanego produktu pośredniego w postaci nanoproszku Al_2O_3/Ag , zawiera się w przedziale 600÷900°C. Przy czym, w celu porównania morfologii i właściwości fizycznych otrzymanych nanoproszków zdecydowano się na prowadzenie tego procesu w temperaturze 700 oraz 800°C.

Nanoproszki $Al_2O_3-Ag_2O$, wytworzone w wyniku procesu rozkładu termicznego ich organicznych prekursorów, poddano obserwacjom SEM, a następnie analizie stereologicznej. Uzyskane zdjęcia SEM przedstawiono na rysunku 2, natomiast analizę stereologiczną nanoproszków podano w tabeli 1. Otrzymane wyniki pokazują, że nanoproszki wygrzewane w 700°C charaktery-



Rys. 2. Reprezentatywne zdjęcia SEM przedstawiające morfologię nanoproczków Al₂O₃/Ag₂O wygrzewanych w 700 i 800°C z 0,32% wag. (a), 1,45% wag. (b), 3,05% wag. (c) oraz 13,48% wag. (d) dodatkiem nanotlenku srebra

Fig. 2. Representative SEM images showing morphology of the Al₂O₃/Ag₂O nanopowders held at a temperature of 700 and 800°C with 0.32 wt. % (a), 1.45 wt. % (b), 3.05 wt. % (c) and 13.48 wt. % (d) nanosilver oxide addition

zują się średnią wielkością ziarna w zakresie 35÷39 nm, natomiast średnia wielkość ziarna nanoproczków wygrzewanych w 800°C zawiera się w zakresie 40÷71 nm. Różnica ta jest stosunkowo niewielka z punktu widzenia odchylenia standardowego mierzonych wartości wynoszącego ok. 10 nm.

Przedstawione zdjęcia SEM ujawniają również, że wszystkie nanoproczki otrzymane w wyniku rozkładu termicznego organicznego prekursora charakteryzują się obecnością aglomeratów. Nie obserwuje się jednak znaczącego wzrostu ich udziału, który porównywalny jest zarówno w przypadku próbek wygrzanych w 700, jak i 800°C i nie przekracza 400 nm przy odchyleniu standardowym ok. 150 nm (tab. 1).

TABELA 1. Porównanie wyników analizy stereologicznej nanoproczków Al₂O₃/Ag₂O z różnym dodatkiem nanotlenku srebra wygrzewanych w temperaturze 700 i 800°C

TABLE 1. Comparison of stereological analysis of Al₂O₃/Ag₂O nanopowders with different nanosilver oxide addition held at a temperature of 700 and 800°C

Dodatek nanotlenku srebra % wag.	t _{wygrzewania} = 700°C		t _{wygrzewania} = 800°C	
	Średnia wielkość ziarna nm	Średnia wielkość aglomeratu nm	Średnia wielkość ziarna nm	Średnia wielkość aglomeratu nm
0,32	35 ± 10	291 ± 154	40 ± 8	227 ± 115
1,45	39 ± 9	302 ± 152	57 ± 13	256 ± 120
3,05	37 ± 10	370 ± 209	71 ± 14	254 ± 149
13,48	38 ± 14	356 ± 191	56 ± 12	319 ± 190

W celu charakteryzacji fizycznej otrzymanych nanoproczków Al₂O₃/Ag₂O przeprowadzono kompleksowe badania wybranych parametrów fizycznych, takich jak: powierzchnia właściwa, objętość porów oraz gęstość pozorna. Wyniki badań powierzchni właściwej nanoproczków przedstawiono w tabeli 2. Wskazują one, że

dodatek związku srebra do organicznego prekursora nie wpływa w istotny sposób na wartość powierzchni właściwej otrzymanych nanoproczków Al₂O₃/Ag₂O. Nanoproczki otrzymane w procesie rozkładu termicznego prowadzonego w temperaturze 700°C charakteryzują się powierzchnią właściwą w zakresie 161÷228 m²·g⁻¹ przy błędzie pomiarów ok. 0,01 m²·g⁻¹. Natomiast wartość powierzchni właściwej nanoproczków wygrzewanych w 800°C zawiera się w przedziale 127÷181 m²·g⁻¹ przy błędzie pomiarów ok. 0,01 m²·g⁻¹ i jest niekorzystnie niższa średnio o ok. 43 m²·g⁻¹ w porównaniu do nanoproczków wygrzewanych w 700°C.

TABELA 2. Porównanie wyników analizy gęstości rzeczywistej, powierzchni właściwej i porowatości nanoproczków Al₂O₃/Ag₂O wygrzewanych w temperaturze 700 i 800°C

TABLE 2. Comparison of true density, surface area and porosity measurements results of the Al₂O₃/Ag₂O nanopowders held at a temperature of 700 and 800°C

Temperatura wygrzewania °C	Dodatek nanotlenku srebra % wag.	Gęstość rzeczywista g·cm ⁻³	Średnia wielkość ziarna d _{BET} nm	Powierzchnia właściwa BET m ² ·g ⁻¹	Całkowita objętość porów BJH des cm ³ ·g ⁻¹	Średnica poru BJH des nm
700	0,32	2,5520	14,53	161,80 ± 0,01	0,6319	5,98
	1,45	2,8019	9,39	228,10 ± 0,01	1,3460	22,00
	3,05	2,6408	12,92	175,80 ± 0,02	0,6198	7,77
	13,48	3,0793	10,91	178,60 ± 0,01	0,5386	6,00
800	0,32	2,5755	17,33	134,40 ± 0,02	0,5343	7,77
	1,45	2,3180	14,31	180,90 ± 0,02	0,7590	10,85
	3,05	4,0270	11,62	128,20 ± 0,02	0,5163	8,49
	13,48	4,9757	9,48	127,20 ± 0,02	0,3688	5,56

Otrzymane izotermy sorpcji azotu na powierzchni nanocząstek Al₂O₃/Ag₂O przedstawiono na rysunku 3. Większość izoterm adsorpcji-desorpcji azotu, otrzymanych dla badanych nanoproczków, opisywanych jest

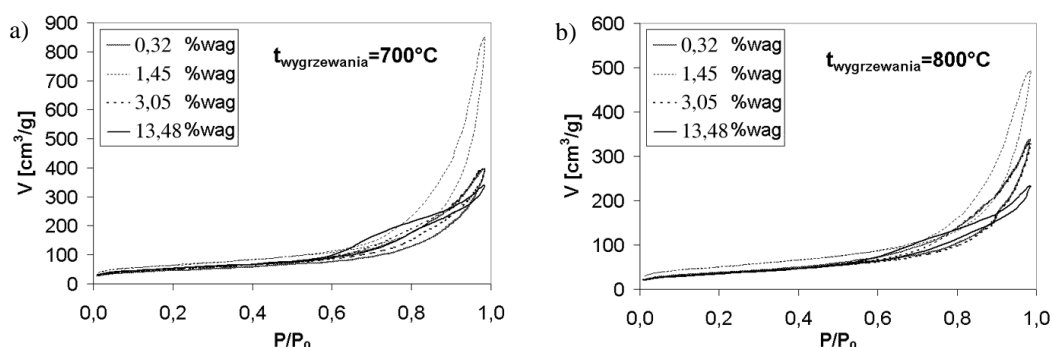
w literaturze przedmiotu jako typ H3, odpowiadający kształtowi porów typu „butelkowego” (wg IUPAC). Jedynie nanoproszki $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ zawierające 13,48% wag. tlenku srebra, wygrzewane zarówno w temp. 700, jak i 800°C (rys. 3a i b), charakteryzują się izotermą typu H2. Nanoproszki te zawierają więc w swojej strukturze pory o kształcie „kałamarza”.

Całkowite objętości porów oraz rozkłady ich wielkości dla wytworzonych nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ wyznaczono metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu. Korzystając z rozkładów wielkości porów, wyznaczono następnie średnie ich wielkości. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 2, a rozkłady wielkości porów przedstawiono na rysunku 4. Pokazują one, że dla większości nanoproszków całkowita objętość porów jest porównywalna i wynosi ok. $0,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ podobnie jak ich średnia wielkość wynosząca ok. 7 nm.

Wyznaczona porowatość materiału proszkowego pozwoliła na określenie jego jednorodności i zdolności do aglomeracji. Sposób, w jaki nanocząstki połączone są ze sobą w aglomeraty, wpływa bezpośrednio na rozkład wielkości porów w nanoproszku. Pory pomiędzy cząstkami w aglomeratach, których średnica d zawarta jest w granicach 2÷50 nm, nazywane są mezoporami (wg klasyfikacji porów IUPAC). Ostry rozkład ich wielkości stwierdza się dla nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ zawierających dodatek tlenku srebra powyżej 3% wag. Rozkład

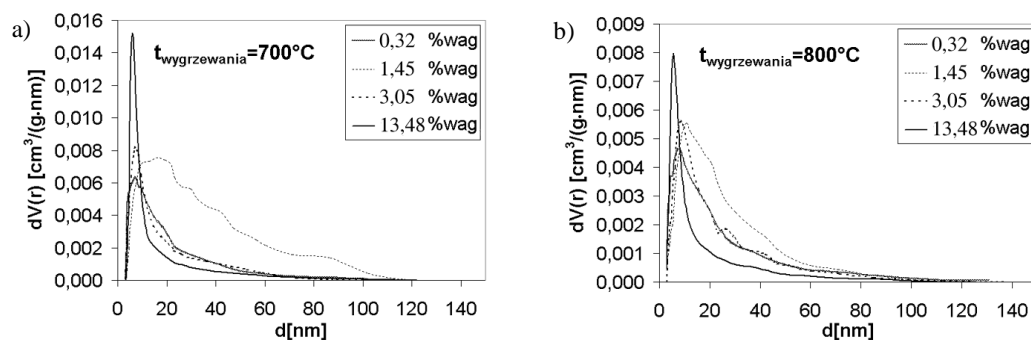
wielkości mezoporów tego typu jest charakterystyczny dla nanoproszków, których cząstki połączone są „ściśle” w aglomeraty, co potwierdzają również obrazy SEM (rys. 2d). Jedynie nanoproszek zawierający 1,45% wag. wygrzewany w 700°C charakteryzuje się poszerzonym rozkładem wielkości mezoporów. Dodatkowo, obserwuje się również obecność makroporów o średnicy powyżej 50 nm, występujących, gdy nanocząstki pozostają „luźno” ze sobą połączone. Nanoproszek ten posiada także największą wartość powierzchni właściwej, wynoszącą $228,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (tab. 2). W badanych nanoproszkach nie stwierdza się natomiast obecności mikroporów o rozmiarach poniżej 2 nm.

Wartości gęstości rzeczywistej nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ otrzymane przy użyciu piknometru helowego przedstawiono w tabeli 2. Pokazują one, że nanoproszki uzyskane w wyniku procesu rozkładu termicznego prowadzonego w 800°C charakteryzują się większą gęstością rzeczywistą niż nanoproszki wygrzewane w 700°C. Różnica ta jest znacznie bardziej widoczna w przypadku nanoproszków z większym dodatkiem nanocząstek tlenku srebra. Przy czym, w porównaniu do nanoproszku tlenku glinu bez dodatku nanocząstek tlenku srebra, są one stosunkowo niskie. Średnia wielkość ziarna d_{BET} badanych nanoproszków jest natomiast porównywalna dla nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ wygrzewanych zarówno w 700, jak i 800°C.



Rys. 3. Porównanie izoterm adsorpcji-desorpcji azotu otrzymanych metodą TGA dla nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ wygrzewanych w temperaturze: a) 700°C, b) 800°C

Fig. 3. Comparison of nitrogen adsorption-desorption isotherms acquired by TGA method for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ nanopowders held at a temperature of: a) 700°C, b) 800°C



Rys. 4. Porównanie rozkładów wielkości porów dla nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ wygrzewanych w temperaturze 700°C (a) oraz 800°C (b), wyznaczonych metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu

Fig. 4. Comparison of pore size distribution for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ nanopowders held at a temperature of 700°C (a) and 800°C (b), determined using BJH method based on nitrogen desorption isotherms

WNIOSKI

Uzyskane wyniki wskazują, że temperatura prowadzenia procesu rozkładu termicznego organicznego prekursora w istotny sposób wpływa na morfologię i właściwości otrzymanych nanoproczków Al₂O₃/Ag₂O. Średnia wielkość cząstki nanoproczków wygrzewanych w 700°C jest mniejsza średnio o 20 nm od tych wygrzewanych w 800°C. Również powierzchnia właściwa jest większa o ok. 50 m²·g⁻¹ i wynosi ponad 200 m²·g⁻¹ przy całkowitej objętości porów otwartych ok. 1,3 cm³·g⁻¹. W temperaturze wygrzewania 700 i 800°C wraz ze wzrostem dodatku tlenku srebra obserwuje się zwiększenie udziału aglomeratów. W temperaturze 700°C nie obserwuje się aglomeratów o wielkości powyżej 400 nm.

W niniejszej pracy przedstawiono również charakterystykę nanoproczków Al₂O₃/Ag₂O otrzymanych w pośrednim, aczkolwiek decydującym z punktu widzenia właściwości otrzymanego produktu końcowego (nanokompozytu Al₂O₃/Ag), etapie rozkładu termicznego organicznego prekursora. Przedstawione wyniki badań dowodzą, że na parametry fizyczne otrzymanego nanoproczku Al₂O₃/Ag₂O znaczny wpływ ma dodatek związku srebra na etapie otrzymywania prekursora. Obecność modyfikatora skutkuje zmniejszeniem średniej wielkości cząstek proszku o 10%. Jednocześnie obserwuje się zmniejszenie udziału większych aglomeratów.

Scharakteryzowanie etapu pośredniego procesu wytwarzania nanokompozytów Al₂O₃/Ag pozwoliło na ustalenie optymalnej temperatury wytwarzania nanocząstek materiału surowcowego Al₂O₃/Ag₂O, wynoszącej 700°C. Dzięki temu osiągnięto minimalizację zjawiska aglomeracji i rozrostu nanocząstek tego materiału surowcowego do produkcji nanokompozytów Al₂O₃/Ag. Przewiduje się, że będzie to skutkowało polepszeniem m.in. właściwości biobójczych otrzymanych z jego udziałem nanokompozytów Al₂O₃/Ag.

W przyszłości planuje się również przeprowadzenie analizy *in vitro* wpływu nanoproczków na komórki ludzkie oraz nowotworowe.

Podziękowania

Praca wykonana została dzięki funduszom przyznawanym przez Unię Europejską w ramach projektu „Program Rozwojowy Politechniki Warszawskiej” finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa.

LITERATURA

- [1] Sukdeb P., Yu K.T., Joon M.S., Applied and Environmental Microbiology 2007, 73, 1712-1720.
- [2] Pike-Bieganski M.J., Lek w Polsce 2005, 15, 11, 209.
- [3] Pike-Bieganski M.J., Lek w Polsce 2005, 15, 9, 207.
- [4] Żelazowska R., Pasternak K., Biomat. Chem. Toksykol. 2007, XL, 2, 205-209.
- [5] Ayame A., Uchida Y., Ono H., Miyamoto M., Sato T., Haya-saka H., Appl. Catal. A: Gen. 2003, 244, 59-70.
- [6] Wang G., Shi C., Zhao N., Du X., Materials Letters 2007, 61, 3795-3797.
- [7] Esteban-Cubillo A., Dziab C., Fernandez A., Diaz L.A., Pecharroman C., Torrecillas R., Moya J.S., J. Europ. Ceram. Soc. 2006, 26, 1-7.
- [8] Buckeley J.J., Gai P.L., Lee A.F., Olivid L., Wilson K., Chem. Commun. 2008, 4013-4015.
- [9] Kunicki A., Olszyna A., Sołgała A., Modyfikowane nanocząstki tlenku glinu oraz sposób otrzymywania modyfikowanych nanocząstek tlenku glinu, zgłoszenie patentowe P-386489 (10.11.2008).
- [10] Sołgała A., Kunicki A., Olszyna A., Wpływ modyfikatora prekursora tlenku glinu na morfologię otrzymanego nanoproczku Al₂O₃, Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials) 2008, 60, 4, 262-265.
- [11] Jastrzębska A., Kunicki A., Olszyna A., Obtaining and properties of nanosilver particles on nanoalumina support, Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics (in press).
- [12] Michalski J., Wejrzanowski T., Pielaszek R., Konopka K., Wojkowski W., Kurzydłowski K.J., Science - Poland 2005, 23, 1.
- [13] Kurzydłowski K.J. (ed.), The quantitative description of the microstructure of the materials, CRC Press LLC 1995.