
Struktury krzemionkowo-metaliczne – możliwości potencjalnych zastosowań

Magdalena Wenda, Maria Zielecka,
Regina Jeziórska, Elżbieta Bujnowska,
Marek Panasiuk, Krystyna Cyruchin

STRESZCZENIE

Spośród licznej grupy nanomateriałów szczególną uwagę zwracają nanonapełniacze o właściwościach bakterio-
statycznych oraz biobójczych, które stosowane są w tworzywach polimerowych, powłokach, farbach, materiałach me-
dycznych czy tkaninach powlekanych. Krzemionkę o budowie sferycznej, zawierającej różne ilości immobilizowanego
nanosrebra, otrzymywano metodą zol – żel w połączeniu z dwustopniową modyfikacją SiO_2 . Głównymi czynnikami
decydującymi o zamierzonym efekcie syntezy jest pH mieszaniny reakcyjnej, szybkość mieszania oraz temperatura.

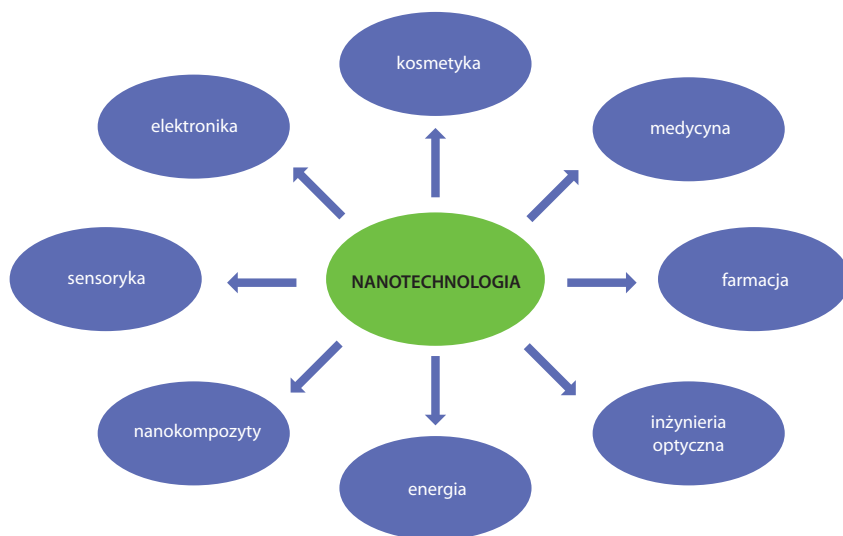
Proponowany sposób otrzymywania krzemionki modyfikowanej nanosrebrem (SiO_2 -Ag) jest konkurencyjny
w stosunku do konwencjonalnych ze względu na unikatowe właściwości tych materiałów. Wbudowanie nanosrebra
w strukturę nanokrzemionki zapewnia uzyskanie jej trwałej nanostruktury, co w konsekwencji umożliwia doskonale
zdyspersjonowanie nanocząstek w osnowie polimerowej. Powtarzalne właściwości nanokrzemionki są zgodne z ocze-
kiwaniami i gwarantują przy tym wysoką jakość otrzymywanych produktów. Aktywność antymikrobową otrzyma-
nych materiałów oceniano wobec bakterii *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* oraz *Salmonella typhimurium*.
Nanometryczny rozmiar cząstek wpływa na zwiększenie ich aktywności biologicznej i chemicznej. Wskazuje to na
wzmoczoną skuteczność nanocząstek wobec mikroorganizmów.

Wprowadzenie

Prace badawcze poświęcone nanonapełniaczom, dzięki możliwości modyfikacji ich
struktury oraz zakresowi potencjalnych zastosowań, obecnie stanowią perspektywiczny kie-
runek rozwoju nanomateriałów. Rosnące potrzeby przemysłu, związane z wytwarzaniem
produktów o znacznym stopniu zaawansowania technologicznego, szczególnie w sektorach:
medycznym, tekstylnym, sprzętu gospodarstwa domowego, a ostatnio – sanitarno-budowla-
nym, powodują zwiększenie wymagań co do ich jakości i niezawodności w sferze aktywno-
ści bakterio-
statycznej oraz biobójczej.

Rozwiązania proponowane w publikacjach literaturowych głównie bazują na zastosowa-
niu do tego celu struktur nano. Właściwości materiałów o wymiarach nanometrycznych po-
wodują funkcjonowanie mechanizmów, które nie występują w skali makro [Sobczak, 2003].

Istota proponowanego przez nas rozwiązania, w zakresie poprawy aktywności mikrobio-
logicznej, polega na wprowadzeniu do polimeru krzemionki z trwale wbudowanym nanosre-
brem. Dodatek krzemionki modyfikowanej immobilizowanym nanosrebrem także korzystnie
zmienia właściwości cieplne i mechaniczne takich kompozytów polimerowych. Oryginalny
sposób wytwarzania nanokrzemionki o budowie sferycznej, zawierającej immobilizowane na-

Rys. 1. Dziedziny nauki spokrewnione z nanotechnologią

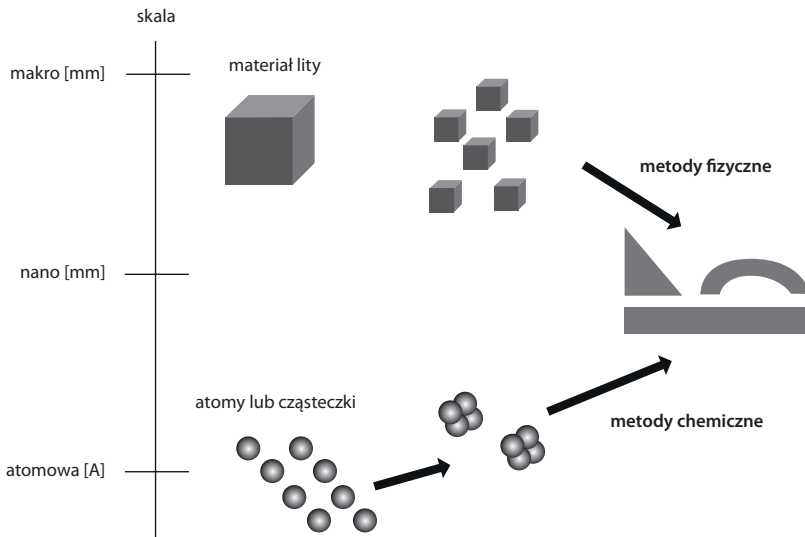
Źródło: Pulit, Banach, Kowalski, 2011

noczątki srebra, pozwala na wytwarzanie materiałów, które mogą być również stosowane jako wysokiej jakości dodatki do farb odpornych na rozkład mikrobiologiczny.

Działanie bakteriobójcze nano- i mikrokompozytów polimerowych z nanonapełniaczem, zawierającym immobilizowane nanocząstki srebra, zostało potwierdzone w przypadku polipropylenu oraz polietylenu. W testach mikrobiologicznych metodą pożywkową, na pożywkach płynnych w warunkach pełnego dostępu do substancji odżywczych, wykazano, że nanokompozyty z udziałem krzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra charakteryzują się odpornością na działanie bakterii *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Salmonella typhimurium*. Rosnąca wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek aktywność mikrobiologiczna srebra, wynikająca z większej powierzchni właściwej, powoduje silniejsze oddziaływanie na błonę komórkową mikroorganizmów i w efekcie prowadzi do śmierci komórki.

Struktury krzemionkowo-metaliczne są materiałami funkcjonalnymi, o właściwościach istotnie różniących się od właściwości tworzących je składników. Ponadto takie układy mogą być modyfikowane pod kątem konkretnych zastosowań, między innymi przez odpowiedni dobór materiałów, z których się składają. Przedmiotem niniejszego artykułu jest optymalizacja procesu otrzymywania nanokrzemionki, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra, zbadanie struktury nadcząsteczkowej uzyskanych materiałów oraz potwierdzenie, metodą dyfrakcji rentgenowskiej, obecności wbudowanych w strukturę nanokrzemionki nanocząstek srebra.

Rys. 2. Schemat metod otrzymywania nanomateriałów metodami *bottom-up* i *top-down*



Źródło: Pulit, Banach, Kowalski, 2011

Nanotechnologia postrzegana jest jako cenne narzędzie w zakresie technologii materiałowej, a struktury typu nano znalazły zastosowanie w takich dziedzinach, jak: medycyna, kosmetyka, elektronika, optyka etc. Schematyczne zastosowanie nanotechnologii przedstawia rys. 1.

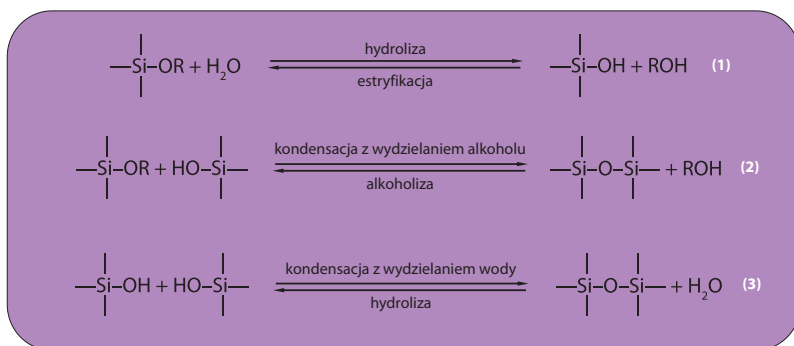
Literatura naukowa oferuje szereg metod wytwarzania struktur na poziomie nanometrycznym. Główne kategorie metod ich otrzymywania, to metody: *bottom-up* oraz *top-down*. Schemat otrzymywania materiałów przy użyciu wyżej wymienionych metod przedstawia rys. 2.

Metody *bottom up* polegają na budowie pożądanego materiału od podstaw. Atom po atomie, w zależności od pożądaných właściwości, np. manipulując warunkami syntezy czy wielkością użytego budulca. Metody *top down* polegają na rozdrobnieniu mikromateriału do wielkości zawierającej się w przedziale 1-100 nm.

Część doświadczalna

Materiały:

- etanol bezwodny skażony butanolem, produkcji Linegal Chemicals;
- tetraetoksylan (TES-28), Wacker Chemii, dostawca Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o.;
- azotan srebra, cz.d.a., produkcji POCH;

Schemat 1. Przebieg procesu zol – żel otrzymywania krzemionki

- wodorotlenek sodu, cz., produkcji Chempur;
- formaldehyd techn., znany również pod nazwą: aldehyd mrówkowy, metanal, formalina, produkcji Chempur;
- woda amoniakalna 25% cz.d.a., produkcji POCH;
- woda destylowana w destylarce laboratoryjnej.

Wytwarzanie nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra

Nanocząstki krzemionkowe, zawierające nanosrebro, syntetyzowano w dwuetapowym procesie zol-żel.

Metoda zol-żel, stosowana głównie do otrzymywania nanokrzemionki niemodyfikowanej, jest procesem złożonym z etapu hydrolizy, kondensacji, żelowania oraz suszenia. Przebieg procesu według schematu 1.

Bezpośrednim substratem stosowanym do otrzymywania nanokrzemionki był tetraetoksysilan (TES – 28). Reakcję prowadzono w środowisku wodno-alkoholowym w obecności wody amoniakalnej (NH_4OH). Związkiem wyjściowym, który był adsorbowany na cząstkach nanokrzemionki, był roztwór azotanu srebra. Po redukcji w odpowiednich warunkach otrzymano nanokrzemionkę o wielkości cząstek ok. 20-600 nm, a zmierzona wielkość osadzonych na niej nanocząstek srebra wynosiła od ok. 27 nm do ok. 76 nm.

Metody badań

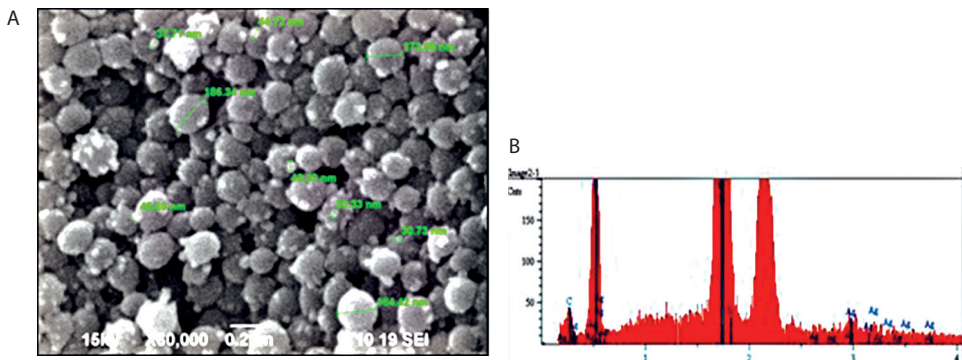
1. Wymiary cząstek otrzymanych zoli, ich polidispersyjność oraz potencjał zeta oznaczano przy użyciu aparatu Zeta Sizer Nano ZS firmy Malvern, metodą korelacyjnej spektroskopii fotonów.
2. Wartość pH mieszaniny reakcyjnej oraz zolu, uzyskanego w wyniku procesu zol-żel, określano za pomocą pH-metru Schott Instruments typu LAB 850 z zastosowaniem elektrody szklano-kalomelowej.

Tabela 1. Charakterystyka wytworzonej nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra

pH mieszaniny reakcyjnej	Średnia wielkość cząstek krzemionki (nm)	Polidispersyjność	Zawartość srebra (ppm)
11,08	37	0,070	33440
11,20	125	0,160	29160
11,49	180	0,245	34 420

- Zawartość srebra w próbkach nanoproszków krzemionkowych oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, wykorzystując spektrometr Perkin Elmer 5100 PC.
- Strukturę nanokrzemionki niemodyfikowanej oraz modyfikowanej, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra, badano skaningowym mikroskopem elektronowym JSM 6490 LV o zmiennej próżni firmy JEOL.
- Analizę elementarną składu próbki w określonym obszarze oraz wyznaczenie rozkładu pierwiastków w określonym obszarze (mapowanie próbek) przeprowadzono metodą EDS przy użyciu spektrometru dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), zintegrowanego ze skaningowym mikroskopem elektronowym JSM 6490 LV o zmiennej próżni firmy JEOL. Do badania metodą EDS stosowano próbki takie, jak do badań struktury metodą SEM.
- Obecność srebra oznaczano metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego Siemens D500 z wysokorozdzielczym półprzewodnikowym detektorem Si[Li], lampy miedzianej (o parametrach pracy $U = 40\text{kV}$, $I = 30\text{ mA}$) i promieniowaniem $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1541837\text{ nm}$).

Rys. 3. Obraz mikroskopowy nanosfer krzemionkowych w powiększeniu 60 000x o wielkości cząstek 180 nm (A), widmo EDS charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, przedstawiające linie spektralne pierwiastków obecnych w wybranym obszarze próbki (B)



Wyniki badań i ich omówienie

W celu doboru najlepszych parametrów syntezy, procesy otrzymywania krzemionki prowadzono każdy w innej temperaturze, a później z różną szybkością mieszania. Na podstawie badań wielkości, polidispersyjności oraz zawartości krzemionki w otrzymanym zolu wybrano optymalne warunki prowadzenia syntezy. Warunki procesu, w którym stosowano zmienne parametry oraz podstawowe właściwości otrzymanych nanokrzemionek przedstawiono w Tabeli 1.

Mikrofotografię SEM oraz widmo EDS, potwierdzające obecność cząstek srebra, przedstawiono na rys. 3. Na zdjęciu SEM wyraźnie widoczne są nanocząstki srebra o wymiarach ok. 30 nm, osadzone na powierzchni krzemionki o wymiarach ok. 180 nm. Widmo EDS charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego zawiera linie spektralne pierwiastków obecnych w wybranym obszarze próbki, w tym również wyraźnie widoczne linie spektralne pochodzące od srebra.

Obecność srebra w próbkach krzemionki, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra, potwierdzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Wyniki pomiarów szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) próbki krzemionki modyfikowanej nanosrebrem, o średniej wielkości cząstek krzemionki 70 nm, zawierającej nanosrebro, przedstawia rys. 4. Widoczne na widmie XRD wyraźne piki przy takich samych wartościach kąta 2θ , 111 – 38,15; 200 – 44,32; 220 – 64,49; 311 – 77,55, wskazują na obecność krystalicznego metalicznego nanosrebra o kubicznej fazie typu F (Fm3m).

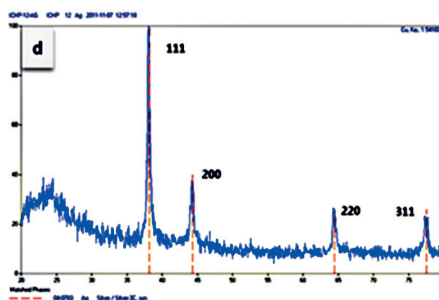
Odpowiednio zaprojektowane i dobrane w IChP warunki przebiegu procesu otrzymywania krzemionek zawierających nanosrebro pozwoliły na otrzymanie nanonapełniaczy do nanokompozytów polimerowych, będących tematem innego artykułu [Jeziórska, Zielecka, Szadkowska, Wenda, Tokarz, 2012].

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań doświadczalnych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Nanonapełniacze, charakteryzujące się specyficznymi właściwościami wynikającymi z ich nanometrycznych wymiarów, sferycznej budowy oraz biologicznie aktywnego dodatku (w postaci nanosrebra), mogą mieć wiele potencjalnych zastosowań.

Rys. 4. Widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) próbki o wielkości cząstek krzemionki 70 nm i zawartości srebra 69 288 ppm



- Powstałe podczas modyfikacji nanosrebro o wielkości rzędu ok. 30 nm jest stosunkowo równomiernie zdyspergowane i występuje na powierzchni SiO_2 .
- Przeprowadzona dla krzemionki modyfikowanej nanosrebrem lokalna analiza składu chemicznego (EDS) potwierdziła obecność srebra w próbce.
- Analizowane dyfraktogramy XRD krzemionki zawierającej immobilizowane nanosrebro potwierdzają obecność metalicznego srebra w próbkach.
- Charakterystyka fizykochemiczna krzemionki modyfikowanej nanosrebrem w zakresie zawartości i wielkości cząstek srebra pozwoliła na określenie zależności pomiędzy skutecznością nanosrebra w badanym rozwiązaniu a jego stężeniem i rozmiarem cząstek.

Bibliografia:

Jeziórska R., Zielecka M., Szadkowska A., Wenda M., Tokarz L., 2012, *Kompozyty polimero-wo-drzewne polietylenu dużej gęstości z nanokrzemionką zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra*, „Polimery”, 57, 3, s. 192-203

Pulit J., Banach M., Kowalski Z., 2011, *Właściwości nanocząstek miedzi, platyny, srebra, złota i palladu*, „Czasopismo techniczne. Chemia z. 2-Ch”, zeszyt 10

Sobczak J., 2003, *Wybrane aspekty nanotechnologii nanomateriałów*, „Kompozyty (Composites)” s. 385-391

Zielecka M., Bujnowska E., Kępska B., Wenda M., Piotrowska .M., 2011, *Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates*, “Progress in Organic Coatings” 1-2(72), s. 193-201

Zielecka M., Bujnowska E., Wenda M., Jeziórska R., Cyruchin K., Pytel A., Kępska B., (IChP), 2010, PL. Patent P-390296, , PCT/PL2011/000008

Zielecka M., Jeziórska R., Bujnowska E., Kępska B., Wenda M., 2012, *Nanonapełniacze krzemionkowe z trwale wbudowanym w strukturę nanosrebrem lub nanomiedzią, wytwarzane metoda zol-żel*, „Polimery”, 57, 3, s. 177-182

ABSTRACT

Nanomaterials, especially with antimicrobial properties (e.g. coatings and nanocomposites) are presently in great demand with increasing interest for application due to their diversity, unique properties, and seemingly limitless uses. They are currently in commercial use and new ones keep coming on the market.

Our study is related to a new group of nanomaterials, namely silica nanospheres containing immobilized silver NPs (Ag-SiO₂), which can be successfully used as a fascinating nanofillers in preparation new class of nanocomposites, additives for architectural paints and impregnates. The original synthesis method of spherical silica nanoparticles (NPs) with immobilized silver NPs allows preparation of uniform and size controllable nanoparticles with improved micro-biological activity of the Ag-SiO₂ containing composite powders. Due to extensive works that are being conducted in our laboratories, mainly based on optimization and modification of silica matrices we achieved of a potential novel class of materials with unique antimicrobial properties. Simple and reliable manufacturing technology (sol-gel) for the production of silica containing immobilized nanosilver offers a possibility to control size and uniformity of nanospheres. The properties of obtained by this method silica nanopowders containing immobilized nanometric silver particles are important in the use of such powders as components of polymer nano and micro composites used in conditions favoring growth of bacteria and fungi. They prevent the growth of bacteria in moistened compartments on polymers nanocomposites. Microbiological examination were performed for *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Salmonella typhimurium*. The antimicrobial efficiency of these materials increase with decreasing their particle size due to their larger specific area.
